



Universidade de Aveiro Departamento de Mecânica
2013

JOÃO RAFAEL
RIBEIRO GONÇALVES **Preparação de filmes finos de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ para aplicações fotovoltaicas.**



JOÃO RAFAEL
RIBEIRO GONÇALVES

Preparação de filmes finos de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ para
aplicações fotovoltaicas.

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Sistemas Energéticos Sustentáveis realizada sob a orientação científica do prof. Doutor Ferreira da Cunha, Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Prof. Dr. Nelson Amadeu Dias Martins

Professor auxiliar do Departamento de Mecânica da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Paulo Alexandre Franco Pontes Fernandes

Professor adjunto do Instituto Superior de Engenharia do Porto

Prof. Dr. António Ferreira da Cunha

Professor auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

palavras-chave

Células solares fotovoltaicas, filmes finos, CZTSe

resumo

Neste trabalho pretende-se comparar filmes finos de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, depositados por evaporação a vácuo e por pulverização catódica RF com magnetrão, usando precursores metálicos com camadas diferentes e selenizados a diferentes temperaturas. O estudo da estrutura, composição e morfologia dos filmes foi efetuado usando SEM/EDS, espectroscopia Raman e difração de raios-X.

Os resultados obtidos comprovam a presença de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nos filmes depositados, sendo os melhores resultados obtidos para filmes para temperaturas de selenização mais elevadas e utilizando precursores com camadas de selênio depositadas antes e depois das camadas de cobre, zinco e estanho.

keywords

Photovoltaic solar cells, thin films, CZTSe

abstract

The objective of this work is to compare $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films deposited by evaporation and RF magnetron sputtering, utilizing metallic precursors with different layers and selenized at different temperatures. The study of the film's structure, composition and morphology was performed by SEM/EDS measures, Raman spectroscopy and X-ray diffraction.

The results prove the presence of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ in the thin films, with better films for higher selenization temperatures and for films using precursors with selenium layers below and above the layers of copper, zinc and tin.

Conteúdo

Índice de Figuras	0
Índice de Tabelas.....	2
1 Introdução.....	4
1.1 Motivação e objetivos	4
1.2 Estado de arte	9
2 Células solares.....	12
2.1 Funcionamento	12
2.1.1 Semicondutores intrínsecos, tipo –p e tipo –n	12
2.1.2 Junção p-n: situação de equilíbrio	13
2.1.3 Estado de equilíbrio alterado	14
2.1.4 Efeito Fotovoltaico	15
2.2 Tipos de células solares.....	15
3 Filmes finos de CZTSe	18
3.1 Estrutura das células	20
3.1.1 Substrato	20
3.1.2 Contato de molibdénio	20
3.1.3 Camada absorvente - CZTSe.....	20
3.1.4 Camada neutra (<i>buffer</i>) + janela ótica	21
4 Técnicas utilizadas.....	22
4.1 Processos de crescimento	22
4.1.1 Pulverização catódica.....	22
4.1.2 Deposição por evaporação.....	24
4.1.3 Processo de selenização.....	24
4.2 Caracterização dos filmes	24
4.2.1 Difração de raios-X.....	24
4.2.2 Microscopia eletrónica.....	26
4.2.3 Espectroscopia de raios-X de dispersão de energia.....	26
4.2.4 Espectroscopia Raman.....	27
5 Procedimento Experimental	30
6 Resultados e discussão.....	34
6.1 Análise morfológica e composição.....	34
6.2 Análise estrutural	37
6.2.1 Resultados obtidos por difração de raios-X	38
6.2.2 Resultados obtidos a partir da espectroscopia Raman	45
7 Conclusão e perspectivas de trabalho futuro	52
8 Bibliografia	54

Índice de Figuras

Figura 1: Evolução da capacidade total instalada de PV a nível mundial e percentagem instalada por país em 2010. [1]	6
Figura 2: Evolução da produção de PV até 2009. [3]	7

Figura 3: Variação da concentração dos portadores de carga, tipo de carga, campo elétrico e voltagem ao longo da região de depleção. [34].....	14
Figura 4: Relação entre as estruturas da família da Adamantine. [31].....	18
Figura 5: Derivação das estruturas de estanite e de kesterite de CZTS. As linhas a tracejado delimitam a célula unitária. [4]	19
Figura 6: Diagrama de uma câmara do equipamento de <i>sputtering</i> RF. [37].....	23
Figura 7: Diagrama de energia para dispersão Raman. [38]	28
Figura 8: Resumo dos filmes depositados, com a composição dos precursores e temperatura máxima da selenização.	30
Figura 9: Esquema da ordem de deposição dos precursores.	31
Figura 10: Perfil registado no controlo de temperatura do forno.	32
Figura 11: Resultados SEM, em escala de 5 μm , dos filmes depositados com precursores de CZT às temperaturas de (a) $T= 371,9\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $473,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (c) $519,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ e depositados com precursores de CZT/Se às temperaturas de (d) $T= 372,6\text{ }^{\circ}\text{C}$; (e) $472,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (f) $522,9\text{ }^{\circ}\text{C}$	35
Figura 12: Resultados SEM, em escala de 20 μm , dos filmes depositados com precursores de CZT às temperaturas de (a) $T= 371,9\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $473,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (c) $519,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ e depositados com precursores de CZT/Se às temperaturas de (d) $T= 372,6\text{ }^{\circ}\text{C}$; (e) $472,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (f) $522,9\text{ }^{\circ}\text{C}$	36
Figura 13: Difractogramas para os filmes com precursores de Se-CZT selenizados às temperaturas máximas de $375,3\text{ }^{\circ}\text{C}$; $402,1\text{ }^{\circ}\text{C}$; $476,2\text{ }^{\circ}\text{C}$; $547,4\text{ }^{\circ}\text{C}$	38
Figura 14: Difractogramas para os filmes com precursores de CZT selenizados às temperaturas máximas de $371,9\text{ }^{\circ}\text{C}$; $406,7\text{ }^{\circ}\text{C}$; $473,6\text{ }^{\circ}\text{C}$; $519,8\text{ }^{\circ}\text{C}$	40
Figura 15: Difractogramas para os filmes com precursores de CZT-Se selenizados às temperaturas máximas de $372,9\text{ }^{\circ}\text{C}$; $401,4\text{ }^{\circ}\text{C}$; $472,9\text{ }^{\circ}\text{C}$; $522,9\text{ }^{\circ}\text{C}$	42
Figura 16: Difractograma para os filmes com precursores de Se-CZT-Se selenizados às temperaturas máximas de $372,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Se 080612), $402,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Se 110612), $474,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Se120612), $523,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Se 130612).	44
Figura 17: Resultados de espectroscopia Raman dos filmes depositados com precursores de CZT e fases detetadas. Os traços verticais, legendados à direita, correspondem às posições tabeladas das várias fases.....	46
Figura 18: Resultados de espectroscopia Raman dos filmes depositados com precursores de CZT-Se e fases detetadas. Os traços verticais, legendados à direita, correspondem às posições tabeladas das várias fases.....	47
Figura 19: Resultados de espectroscopia Raman dos filmes depositados com precursores de Se-CZT e fases detetadas. Os traços verticais, legendados à direita, correspondem às posições tabeladas das várias fases.....	48
Figura 20: Resultados de espectroscopia Raman dos filmes depositados com precursores de Se-CZT-Se e fases detetadas. Os traços verticais, legendados à direita, correspondem às posições tabeladas das várias fases.	49

Índice de Tabelas

Tabela 1: Composição elementar dos filmes depositados a partir de precursores de CZT-Se.....	37
Tabela 2: Composição elementar dos filmes a partir de precursores de CZT.....	37
Tabela 3: Fases identificadas com DRX nos filmes com precursores de Se-CZT.	39
Tabela 4: Fases identificadas com DRX nos filmes com precursores de CZT.	41
Tabela 5: Fases identificadas com DRX nos filmes com precursores de CZT-Se.	42
Tabela 6: Fases identificadas com DRX nos filmes com precursores de Se-CZT-Se.....	44
Tabela 7: Valores obtidos para a razão $c/2a$	45
Tabela 8: Fases e respectivos picos Raman. [31]	46
Tabela 9: Outras fases detetadas nos filmes através de espectroscopia Raman	50

1 Introdução

1.1 Motivação e objectivos

Nos últimos anos assistimos a uma aposta cada vez maior em fontes de energia renováveis. Esta preocupação crescente em encontrar alternativas aos combustíveis fósseis resulta da consciencialização de que, para além de serem um recurso finito, com um custo cada vez mais elevado, a sua utilização e subsequente emissão de CO₂ resulta em alterações climáticas a nível global.

Uma possível fonte energética com potencial para satisfazer a procura crescente de energia é a energia nuclear. No entanto, a inexistência de uma forma para lidar de forma definitiva com os desperdícios radioativos produzidos, assim como o perigo de acidentes nucleares, impedem que esta seja uma fonte segura de energia. A energia nuclear também não pode ser vista como uma alternativa a muito longo prazo, pois a quantidade de urânio disponível é limitada.

Assim, como fontes energéticas inesgotáveis restam a energia geotérmica, a energia das marés e a solar, seja esta aproveitada diretamente por centrais fotovoltaicas e térmicas ou através da energia eólica, biomassa ou das ondas.

Estas tecnologias já têm aplicação comercial, mas, de um ponto de vista teórico, a energia solar tem um potencial muito maior que toda a demanda energética mundial, representando o nosso maior recurso energético renovável. A irradiância solar efetiva que atinge a superfície da Terra vai dos 0,06 kW/m² nas latitudes mais elevadas a 0,25 kW/m² em latitudes baixas.

Foi estimado que uma instalação de células solares fotovoltaicas em 4% da superfície dos desertos do mundo produziria energia suficiente para responder a todo o consumo energético actual e que cobrindo 0,71% da massa terrestre da Europa com módulos fotovoltaicos obtinha-se energia suficiente para o consumo de todo o continente. Em muitas regiões do mundo 1km² de terra é suficiente para gerar mais de 125 GWh de eletricidade por ano através de CSP (*concentrated solar power*).[1]

No entanto, atualmente a energia solar ainda é mais cara que as fontes energéticas convencionais, sendo necessário reduzir os custos de produção dos sistemas fotovoltaicos e

aumentar a sua eficiência. Uma solução possível reside nas células solares de filmes finos. Estas possuem a vantagem de terem uma espessura de alguns micrómetros, o que reduz a quantidade de material utilizado e a aplicação direta da camada de absorção no substrato, o que permite reduzir o número de processos envolvidos na criação de uma célula.

Tal como outras fontes de energia renováveis que funcionam de forma inconstante, as células fotovoltaicas enfrentam o problema do armazenamento de energia. A impossibilidade de fornecer energia de forma constante não permite que estas substituam completamente outras fontes de energia cujo funcionamento não dependa de fatores externos.

Um dos primeiros nichos de mercado para o qual as células solares se revelaram ideais foram os satélites. A necessidade de uma fonte energética leve e de confiança, aliada à localização fora da atmosfera terrestre criou as condições ideais para a aposta numa tecnologia que inicialmente apresentava custos de produção de várias centenas de dólares por watt.

O mercado para células fotovoltaicas, inicialmente muito limitado, foi-se expandido à medida que a sua eficiência cresceu e os custos de produção diminuíram e foi atraindo o interesse de investidores. As células fotovoltaicas são de grande utilidade em instalações industriais de pequena dimensão em locais remotos, como torres de telecomunicações, estações de bombeamento e tratamento de águas em regiões áridas e sistemas extensos que necessitam de pequenas voltagens ao longo de grandes distâncias, como na proteção catódica de gasodutos e oleodutos, uma vez que não necessitam de reabastecimento, manutenção de geradores ou mudança de baterias, o que as torna economicamente vantajosas.

Sendo uma tecnologia com características modulares e de instalação simples, pode ser de grande utilidade em comunidades remotas como alternativa a uma extensão da rede elétrica, sendo utilizadas instalações deste género na Indonésia desde 1989 e havendo iniciativas semelhantes na Austrália e no Brasil.

Atualmente, é comum a utilização de painéis solares em instalações domésticas, quer como forma isolada de fornecimento de energia para o próprio lar, ou inserida na rede elétrica, permitindo reduzir os gastos com eletricidade, ou mesmo obter lucro vendendo a energia produzida em excesso para a rede. [2]

A potência total instalada de energia solar fotovoltaica passou de quase negligenciável no início da década de 90 para mais de 40 GW, deixando de se focar em instalações de geração de energia numa escala pequena para apostar na geração ligada à rede.

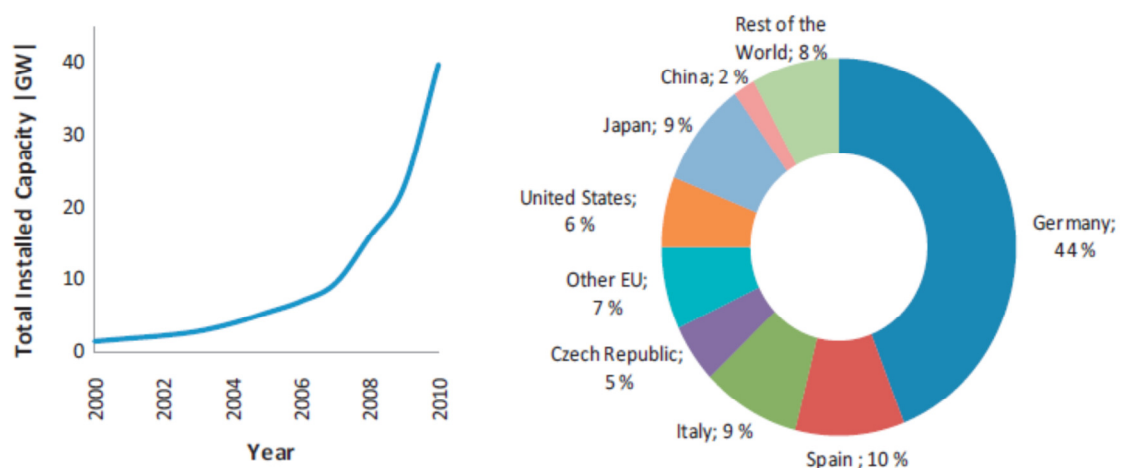


Figura 1: Evolução da capacidade total instalada de PV a nível mundial e percentagem instalada por país em 2010. [1]

Acompanhando a procura, a produção e aplicação de sistemas fotovoltaicos cresceu de forma quase exponencial a nível mundial, como se pode ver nas figuras 1 e 2. Em linha com estas mudanças e com o evoluir das técnicas de produção, o custo de uma instalação de um sistema fotovoltaico desceu de \$16000/kW em 1992 para \$6000/kW em 2008.[1]

Segundo alguns estudos, a energia solar pode passar os 10% de energia produzida a nível mundial em 2050.[1]

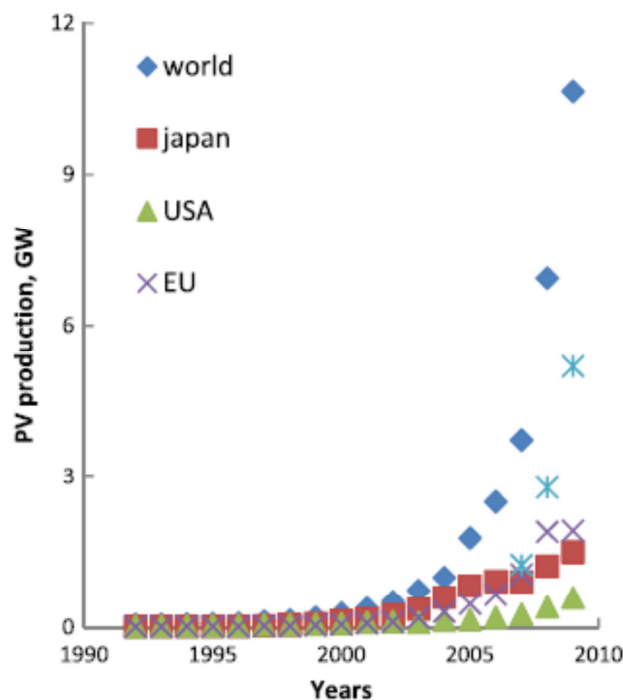


Figura 2: Evolução da produção de PV até 2009. [3]

O mercado das células solares é dominado pelas células de silício, que constituem mais de 80% do mercado, beneficiando de uma indústria madura e bem estabelecida, assim como das elevadas eficiências atingidas por células de silício (atualmente o valor máximo é de 25%) e da estabilidade destes sistemas. Um ponto fraco desta tecnologia é que depende de uma camada absorvente com um hiato de energia indireto, precisando assim de uma camada espessa para absorver uma quantidade suficiente da luz solar incidente de forma a ser viável.

Outro obstáculo ao uso generalizado de células solares é a necessidade de obter paridade de rede, ou seja, fornecer energia a custos próximos dos da energia obtida por sistemas convencionais. Uma forma de diminuir os preços elevados passa por diminuir o material utilizado na produção das células fotovoltaicas.

As células de filmes finos, como utilizam materiais com hiato de energia direto, e como tal têm coeficientes de absorção elevados ($10^{-4} - 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$), não necessitam de camadas tão espessas para garantir que absorvem radiação solar suficiente. Isto traduz-se em espessuras de 1–2 μm , enquanto que as células de silício necessitam de $>100 \mu\text{m}$. Outro fator que contribui para a redução dos custos de fabrico é o fato de as fronteiras de

grão não serem centros de recombinação tão ativos, como no caso das células de silício, o que reduz a necessidade de obter cristais de elevada qualidade. [4]

As células fotovoltaicas de filmes finos baseiam-se em vários materiais, como o silício amorfo (a-Si), cobre-índio-gálio-selênio (CIGS) e telureto de cádmio (CdTe).

No entanto, estas tecnologias estão ameaçadas à partida por dependerem de materiais que são raros na crosta terrestre. Estima-se que a abundância de índio na crosta continental seja de 0,05 ppm, o que faz deste material raro, em especial quando comparado com a abundância de cobre e de zinco (25 e 71 ppm, respetivamente). Ainda mais raro é o telúrio, um elemento com uma abundância de 0,005 ppm. O índio é um material necessário para a produção de revestimentos transparentes condutores utilizados nos mostradores planos, onde é utilizada a maior parte da produção mundial de índio. Estima-se que esta produção mundial, tendo em conta a tendência actual, pode suportar aproximadamente uma produção de 70 GW/ano, muito abaixo da necessidade prevista de 27 TW em 2050. [5]

Os limites a esta produção podem variar muito, dependendo da instituição de programas de reciclagem de índio e telúrio, das eficiências obtidas, da largura final de camada absorvente e da competição com outras tecnologias que utilizam estes materiais.

Para além do problema da abundância do material, há também o problema da toxicidade dos materiais usados na fabricação de células solares. O cádmio, por exemplo é um metal pesado, cuja extração causou um envenenamento em massa no início do século 20 no Japão. Por este motivo, alguns países estão relutantes na utilização de uma tecnologia potencialmente perigosa para a saúde pública.[4]

Estes fatores que ameaçam a implementação destas tecnologias levaram a uma mudança da investigação no sentido de encontrar um material alternativo que seja abundante e que não apresente problemas derivados de um uso generalizado.

Uma possível alternativa surge nos compostos de calcogenetos, com uma estequiometria $\text{Cu}_2(\text{M}_{\text{II}})(\text{M}_{\text{IV}})(\text{S,Se})_4$ ($\text{M}_{\text{II}}=\text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg}$; $\text{M}_{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn}$), uma vez que são minerais que ocorrem naturalmente com abundância e com hiatos de energia diretos aplicáveis em células solares. A utilização destes materiais, abundantes e de fácil extração, permitiria a produção de células por preços inferiores.

1.2 Estado de arte

A primeira referência sobre o crescimento de CZTSe remonta a 1979, por Pamplin [6].

Em 1997 foram apresentados os primeiros resultados de uma deposição de CZTSe utilizando co-evaporação, por Friedlmeier. Esta obteve uma eficiência de 0,6%, tendo estimado um hiato de energia de cerca de 1 eV. Foi também reportada uma perda de Zn para temperaturas acima de 450 °C [7].

Matsushita cresceu cristais de CZTSe com condutividade tipo-p tendo obtido amostras com um hiato de energia de 1,44 eV e uma temperatura de fusão próxima de 805 °C [8].

Num estudo da formação dos cristais de CZTSe, Olekseyuk provou por análise de Rivteld que estes tinham a estrutura de estanite [9] e em 2003 Dudchak realizou o único estudo termodinâmico do equilíbrio de fases de CZTSe [10].

Dois estudos obtiveram valores diferentes para o hiato de energia das bandas: Matsushita reportou um hiato de 1,5 eV [11] e Raulot cerca de 0,9 eV [12].

Em 2006, Altossar preparou células solares de monogrão de CZTSe. Estudos posteriores determinaram por XRD que a estrutura dos cristais era estanite. Foram detetadas emissões de fotoluminiscência a 0,81 eV e o valor do hiato de energia encontrado foi de 1,5 eV (apesar de este valor ser considerado demasiado elevado). A eficiência das células era de 1,8% [13].

Babu et al. [14] cresceu filmes finos de CZTSe por co-evaporação e estimou que, naquelas condições, a melhor temperatura de crescimento eram 350 °C sem um passo de *annealing* e 450 °C com um passo de *annealing*. A partir dos picos de XRD conseguiram identificar a presença de CZTSe e ZnSe. Foram obtidos valores para o hiato de energia foi de 1,48 eV e para o coeficiente óptico de absorção acima de 105 cm⁻¹. Os mesmos resultados foram repetidos num estudo posterior [15].

Em 2008 Altosaar et al. [16] realizou os primeiros estudos de espectrografia Raman de CZTSe. Identificaram os picos a 173 cm⁻¹, 196 cm⁻¹ e 231 cm⁻¹ como sendo picos de difração Raman de CZTSe. No mesmo trabalho os autores relataram uma emissão de fotoluminiscência a 0,85 eV e criaram células solares baseadas em monogrãos com uma eficiência de 2,16%.

Grossber et al. estudaram a emissão de fotoluminescência de monogrãos de CZTSe em 2009 [17], tendo encontrado uma emissão larga a 0,946 eV. Estimaram que o hiato de energia do CZTSe se encontrava perto de 1,02 eV.

Em 2009, Volobujeva et al. [18] apresentaram filmes finos de CZTSe crescidos por selenização de precursores metálicos evaporados. Neste trabalho realizaram estudos Raman e DRX e apenas obtiveram filmes com boa qualidade para temperaturas superiores a 370 °C. Não conseguiram crescer filmes de fase única.

Zoopi et al. [19] utilizaram um processo de selenização de precursores metálicos depositados por *magnetron sputtering* para crescer uma célula solar de CZTSe, obtendo uma eficiência de 3,2% e um hiato de energia de 0,94 eV, calculado através da eficiência quântica externa.

O primeiro estudo da estrutura eletrônica de CZTSe foi realizado por Nakamura [20] usando *first principles calculations*, tendo obtido um valor para o hiato de energia de $1,7 \times 10^{-5}$ eV.

Em 2010 Hibberd et al. [21] cresceram cristais de CZTSe ricos em Cu para estudar as suas propriedades termoelétricas. No ano anterior, Shi et al. [22] tinham analisado lingotes de CZTSe e relataram os seguintes parâmetros: uma condutividade térmica de 4500 Sm^{-1} ; um coeficiente de Seebeck de $130 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$; uma condutividade térmica de $3,2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ e uma concentração de lacunas de $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Dois papers foram apresentados por Chen et al. [23] [24] onde foram calculadas, por *density functional theory*, as propriedades de CZTSe. Neles concluíram que a kesterite tem um valor de $c/2a$ menor que 1 e que é a estrutura mais provável. As estruturas de estanite relatadas na literatura são provavelmente kesterite parcialmente desordenada. O hiato de energia da kesterite foi estimado ser de 1,0 eV, não devendo haver uma diferença maior que 0,2 eV no hiato de energia da estrutura de estanite.

Em 2010 Shavel et al. [25] depositaram quimicamente nanocristais de CZTSe. Através de análises de curvas de eficiência quântica de células solares de monogrãos, Krustok et al. [26] encontraram um valor para o hiato de energia de 1,0 eV, e estimaram que o material tinha flutuações espaciais de potencial com uma profundidade média de 25 meV.

Também nesse ano, Todorov et al. [5] anunciaram um novo record para células solares crescidas utilizando um processo de tinta a pressão atmosférica. Obtiveram uma eficiência de 9,66% com uma camada absorvente de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$.

A análise de células solares de monogrão de CZTSe foi continuada por Krustok et al. tendo relatado uma degradação da Voc com a temperatura de -1,97 mV/K [27].

Babu et al. [28] continuaram a crescer filmes finos por co-evaporação e apresentaram difratogramas de DRX com picos largos. Foi estimada um hiato de energia entre 1,37 eV e 1,62 eV para amostras com uma razão $[\text{Cu}]/([\text{Zn}]+[\text{Sn}])$ de 1,44 e 0,88, respetivamente.

O primeiro estudo profundo de CZTSe e CZTS foi realizado por Persson et al. [29], tendo concluído que ambas as estruturas têm estruturas de bandas eletrónicas, funções dielétricas e coeficientes de absorção ópticos semelhantes. O valor obtido para o hiato de energia para a estrutura de kesterite foi de 0,89 eV e de 1,05 eV para a estanite. Das diferentes estruturas possíveis a kesterite é a mais provável de ocorrer devido à menor energia interna. A constante dielétrica encontrada foi de entre 8,2 e 9,0.

Utilizando um método diferente, Ahn et al. [30] obtiveram um valor diferente para o hiato de energia de CZTSe, entre 1,02 eV e 1,05 eV. A presença de CZTSe foi confirmada usando DRX e espectroscopia Raman.

Em 2011, P.Salomé [31] na sua tese de doutoramento produziu filmes finos de CZTSe com um hiato de energia de 1,05 eV, tendo observado uma emissão PL de cerca de 0,935 eV à temperatura ambiente. A estrutura de CZTSe foi confirmada como sendo kesterite.

Recentemente, em 2012, o grupo de Santanu Bag [32] produziram uma célula de CZTSSe por processos de deposição de líquidos com uma eficiência de 10,1% e um hiato de energia de 1,04 eV.

2 Células solares

2.1 Funcionamento

Uma célula solar é um dispositivo que converte radiação em corrente elétrica. Na base deste funcionamento estão semicondutores. Mais concretamente a junção pn, a zona de contato de um semicondutor de tipo -p e um de tipo -n. Quando a radiação incide numa célula produz pares eletrão-lacuna, que são divididos por uma voltagem e que criam uma corrente elétrica quando a célula é ligada a uma resistência. [33]

2.1.1 Semicondutores intrínsecos, tipo -p e tipo -n

Em teoria, num cristal infinito, os eletrões distribuem-se por bandas de acordo com o seu nível de energia. À temperatura zero, a última banda a conter eletrões é chamada de banda de valência, estando a banda seguinte (banda de condução) vazia. Num material condutor, as bandas de condução e de valência sobrepõem-se, tendo portanto eletrões livres capazes de conduzir corrente elétrica. O contrário ocorre num isolador, em que existe um hiato de energia considerável entre a banda de condução e a de valência, impedindo que os eletrões possam deslocar-se de átomo para átomo.

Nos materiais semicondutores intrínsecos, o hiato de energia entre as bandas é pequeno, bastando muitas vezes a temperatura ambiente para os eletrões conseguirem ultrapassar esta barreira.

Em materiais que não sejam semicondutores naturalmente (ou em estados de pureza elevada) pode aumentar-se a quantidade de eletrões na banda de condução por processos de dopagem. Exemplificando com um semicondutor tetravalente, como o silício, cada átomo tem 4 eletrões de valência, formando ligações com os quatro átomos adjacentes. Se um dos átomos for substituído por outro pentavalente, um eletrão do átomo introduzido não forma qualquer ligação covalente, ficando ligado ao núcleo com uma ligação fraca. Fornecendo ao eletrão alguma energia, é possível remove-lo do seu átomo.

Quando vários átomos do cristal são substituídos por átomos pentavalentes obtém-se a chamada dopagem tipo-n, de negativa, uma vez que existem cargas negativas que podem ser removidas facilmente dos seus átomos (chamados de dadores).

Fazendo o oposto, substituir átomos por outros trivalentes, criam-se lacunas, havendo átomos incapazes de estabelecer as 4 ligações. Se um elétron se mover no sentido de preencher esta lacuna, esta pode ser vista como uma carga positiva, que se move em sentido oposto. Um material que possua várias cargas positivas quase livres é designado de dopado tipo-p. De referir que um semiconductor de tipo-p ou de tipo-n, no seu total é neutro.[33]

2.1.2 Junção p-n: situação de equilíbrio

Num semiconductor não dopado o nível de Fermi encontra-se exatamente a meio entre a banda de valência e a banda de condução, à temperatura de zero Kelvin. A dopagem de um semiconductor altera o nível de Fermi, aproximando-o dos portadores de carga. Assim, num semiconductor de tipo-n, em que os portadores de carga majoritários são os eletrões, o nível de Fermi aproxima-se da banda de condução. Nos de tipo-p o nível de Fermi aproxima-se da banda de valência, onde há maior concentração de lacunas.

Quando dois semicondutores, um tipo-p e um tipo-n, são conectados é necessário atingir equilíbrio termodinâmico. Assim, devido à diferença de concentração, observa-se uma migração dos portadores de carga. Os eletrões do semiconductor tipo-n movem-se para os níveis energéticos mais baixos do tipo-p, criando um excesso de eletrões nesse material, ocorrendo o oposto com as lacunas do semiconductor tipo-p. Na zona de contato cria-se a chamada região de depleção, que consiste de dadores ionizados do lado tipo-n e recetores ionizados do lado tipo-p, o que cria um campo elétrico que se opõe ao movimento de difusão de cargas, como representado na figura 3. Uma vez que nesta região não existem cargas livres, esta possui características isolantes.

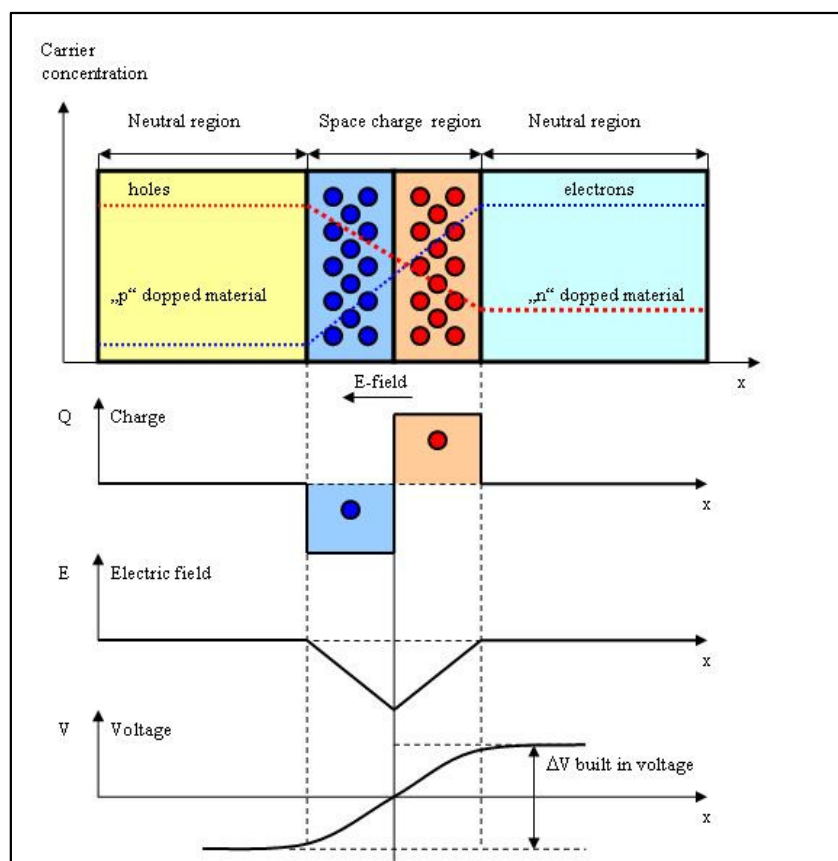


Figura 3: Variação da concentração dos portadores de carga, tipo de carga, campo elétrico e voltagem ao longo da região de depleção. [34]

Como foi referido, os dois tipos de semicondutores têm níveis de Fermi diferentes devido à presença de dopantes. No entanto, para haver equilíbrio termodinâmico o nível de Fermi tem que permanecer constante em todo o cristal. Uma vez que a posição relativa das bandas em relação ao nível de Fermi não se altera, o que acontece é uma alteração das bandas ao longo da região de depleção. Esta alteração funciona como uma barreira para os portadores de carga, dando à junção p-n o comportamento elétrico de um díodo.

2.1.3 Estado de equilíbrio alterado

Aplicando uma voltagem numa junção p-n o equilíbrio é alterado, havendo duas situações possíveis, dependendo da polaridade. Quando o polo negativo é ligado ao lado tipo-p (polarização inversa) da região de depleção, que já possui um excesso de eletrões, observa-se um aumento da banda de condução, o que se traduz num aumento da barreira de potencial. No entanto, os eletrões do lado-n continuam a ser puxados para o lado negativo da região de depleção, tornando esta zona maior. Quando em polarização direta, ocorre o

oposto, havendo uma diminuição da barreira de potencial e consequente difusão dos elétrons da banda de condução do lado-n a passar para o lado-p.

O nível de Fermi também é alterado nas duas situações, passando a existir dois níveis distintos para as lacunas e para os elétrons.

2.1.4 Efeito Fotovoltaico

O efeito fotovoltaico é, por definição, a criação de uma diferença de potencial (voltagem) num material por ação de fótons. Embora relacionado com o efeito fotoelétrico, são processos distintos. Enquanto no efeito fotoelétrico os elétrons são expelidos da superfície do material, no efeito fotovoltaico eles são transferidos para bandas diferentes.

Ocorre quando um elétron é separado das ligações covalentes presentes no semicondutor, através da absorção de fótons por uma junção p-n em equilíbrio. Estes elétrons atravessam a junção, gerando uma voltagem, até se recombinarem com uma lacuna.

Para que este processo possa ocorrer, os fótons absorvidos têm que ter uma energia igual ou superior ao hiato de energia, para que o elétron possa ultrapassar esta barreira. Este efeito não ocorre de uma forma linear, isto é, de cada vez que um fóton atinge a célula nem sempre é libertado um elétron, devido a reflexões e possível absorção por outras camadas da célula solar, e mesmo se o fóton for absorvido, pode haver recombinação quase imediata do elétron com o átomo.

2.2 Tipos de células solares

A maior parte das células solares fotovoltaicas em utilização no mercado baseiam-se em silício cristalino dopado com boro, crescido pelo processo de Czochralski. O silício produzido assim não contém defeitos de rede, no entanto, possui impurezas residuais, como oxigénio e carbono. Outro método utilizado para crescer silício é chamado de zona flutuante. Este método é melhor para aplicações fotovoltaicas, pois permite criar células com eficiências elevadas.

A diferença entre o volume de material necessário para uma célula solar de silício cristalino e para uma célula de filme fino é de 2 ordens de grandeza, para uma célula com

1m². Não só o custo com o material diminui, como também os gastos energéticos associados à fase de produção das células.[33]

Num módulo solar normal é necessário fazer a ligação em série das várias células que o constituem. No caso das células de filmes finos, essa ligação é efetuada durante a criação das células, o que torna o processo mais simples, rápido e barato.

Para além da possível diminuição dos custos de produção, as células de filmes finos apresentam a vantagem de poderem ser depositadas em substratos flexíveis.

As células de filmes finos baseiam-se principalmente em CdTe (telureto de cádmio), CIS (cobre índio di-selénio) e CIG(S,Se) (cobre, índio, gálio e enxofre ou selénio). As eficiências obtidas por estes materiais aproximam-se das atingidas por células de silício, estando os valores mais recentes em 20,3% para as células de CIGS e 17,2% as de CdTe, enquanto que os módulos comerciais atingem 15,7% e 13,5% para CIGS e CdTe respetivamente. [32]

3 Filmes finos de CZTSe

Cu_2ZnSnSe é um semicondutor de tipo-p com uma estrutura derivada da calcopirite, pertencente ao sistema tetragonal. Esta é basicamente é um tetrágono composto por duas estruturas de esfalerite. Os parâmetros de rede numa estrutura tetragonal relacionam-se da seguinte forma: $a=b$ e $c \sim 2a$, tendo como valores $a = 5,6882 \text{ \AA}$ e $c = 11,3378 \text{ \AA}$, para o CZTSe. Desta estrutura são obtidas a kesterite e a estanita, cujos nomes advêm dos minerais $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ e $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$. A estrutura da estanita é obtida diminuindo a simetria da calcopirite, da qual estas estruturas derivam, e substituindo o elemento do grupo III por 2 grupos II e IV. Este decréscimo de simetria é conseguido pela substituição dos metais e alterando a ordem dos metais, ou seja, o arranjo dos cátions nos locais estruturais da célula unitária. Com mais alterações da ordem dos cátions obtém-se a estrutura da kesterite.

Estes compostos fazem parte da família Adamantine, estando a relação entre eles representada no diagrama apresentado na figura 4.

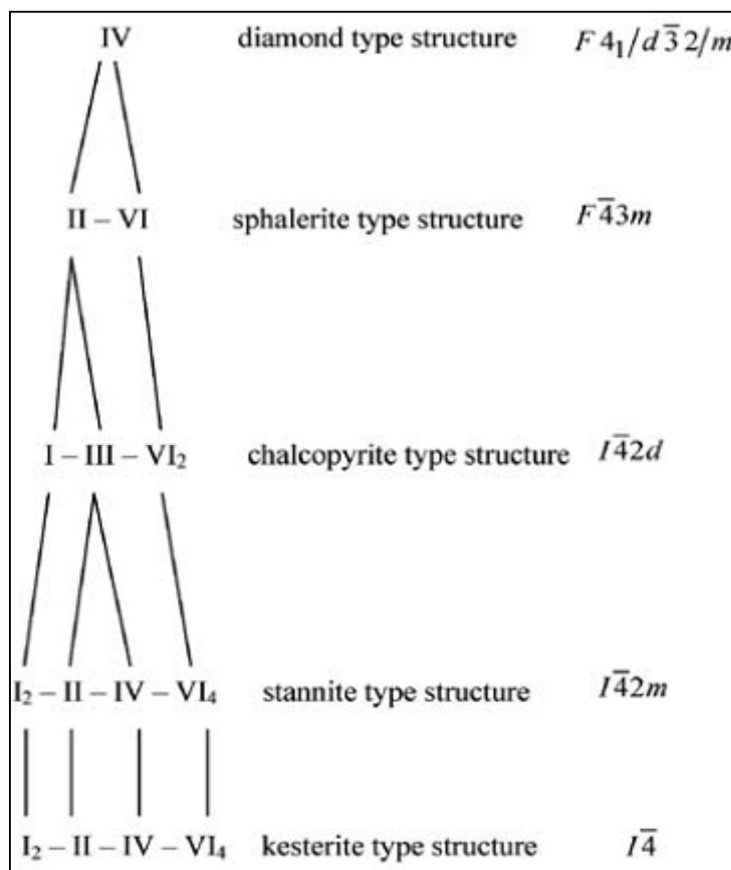


Figura 4: Relação entre as estruturas da família da Adamantine. [31]

A diferença entre as estruturas de estanita e kesterite reside numa troca de posições dos átomos de Cu e de Zn, sendo a estrutura da kesterite menos simétrica, como referido anteriormente. Além da semelhança das estruturas, o fato de os iões de Cu^+ e Zn^{2+} , que têm o mesmo número de eletrões e ocupam lugares próximos na tabela periódica, terem um fator de espalhamento atómico idêntico dificulta a sua distinção através da difração de raios-X convencional.

A figura 5 apresenta um esquema da estrutura de calcopirite, assim como de kesterite e estanita, para CZTS. A estrutura de CZTSe é idêntica, exceptuando que nas posições de enxofre encontra-se selénio.

Vários estudos iniciais apontavam para que a estrutura de CZTSe fosse estanita. No entanto, estudos recentes indicam que a estrutura mais provável será a kesterite, por ter uma energia de formação menor (apesar da diferença ser de apenas 3 meV). [23]

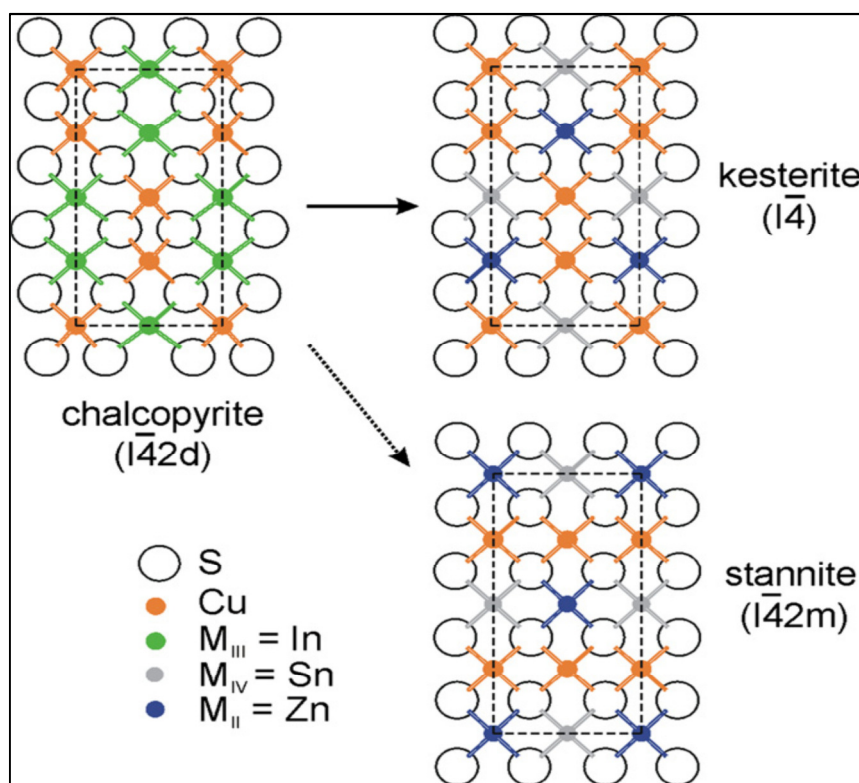


Figura 5: Derivação das estruturas de estanita e de kesterite de CZTS. As linhas a tracejado delimitam a célula unitária. [4]

3.1 Estrutura das células

3.1.1 Substrato

A função do substrato é dar suporte mecânico para a célula solar, não podendo ser afetado pelo processo de criação da célula, desde a deposição dos precursores à selenização, não podendo reagir com as várias camadas da célula. É importante que os seus coeficientes de expansão térmica sejam próximos dos coeficientes dos materiais da célula.

O substrato utilizado, vidro de sódio-cálcio, é muito usado para deposição de filmes finos para aplicações fotovoltaicas, tendo sido reportado que a presença de sódio melhora a eficiência das células de CIGS, favorecendo a cristalinidade e morfologia da superfície. A influência da presença de sódio no desempenho de células de CZTSe ainda não é conhecida.

3.1.2 Contato de molibdénio

Esta camada é a primeira a ser depositada sobre o substrato. É um contato elétrico constituído por molibdénio, devendo por isso ter uma baixa resistência elétrica e forma um contato com a camada absorvente. O tipo de contato formado é ainda tema de discussão, sendo sugerido por alguns grupos que deve ser um contato óhmico e outros defendendo que deverá ser um contato de Schottky.

Este material deve providenciar uma boa adesão e uma baixa resistência de folha para as camadas seguintes. Estas propriedades podem ser obtidas realizando duas deposições por sputtering em condições de pressão diferentes. A primeira deposição é realizada a pressão elevada, na qual o filme depositado fica sujeito a tensões devido ao elevado número de colisões que o material sofre. Desta deposição resulta uma superfície porosa, que contribui para uma maior adesão. Na segunda deposição, a baixas pressões, como o material depositado atinge o alvo com maior energia, o filme está mais compactado, o que diminui a resistência elétrica. [35]

3.1.3 Camada absorvente - CZTSe

Esta é a camada mais importante da célula solar, onde são produzidos os pares elétron-lacuna.

É possível utilizar várias técnicas para a deposição desta camada, como co-evaporação, *sputtering*, deposição química por vapor, ablação por pulso laser, dependendo do material que a constitui.[4] Neste trabalho foi utilizada evaporação e *sputtering* para a deposição dos precursores metálicos, alguns dos quais contendo selênio, sendo a camada final formada num segundo passo, chamado selenização, que permite que as várias camadas dos elementos metálicos isolados formem CZTSe.

3.1.4 Camada neutra (*buffer*) + janela ótica

A camada seguinte, denominada de *buffer*, tem várias funções. Primeiramente, esta camada, juntamente com a janela ótica, forma a região n da junção-pn. Serve também como protecção da camada absorvente e diminui a recombinação na interface CZTSe/CdS, alisando a sua superfície e através da passivação de defeitos.

Tal como nas células de CIGS e CZTS, é utilizado sulfato de cádmio (CdS) nesta camada e a deposição é realizada por banho químico, sendo necessário otimizar este processo, uma vez que com uma camada demasiado fina não se forma a junção-pn e uma camada muito grossa há alguma degradação de alguns parâmetros, diminuindo a eficiência da célula. [35]

A janela ótica é depositada por cima da camada de *buffer*. Esta é composta por dois materiais: óxido de zinco não dopado e um óxido condutor transparente. O primeiro é depositado pelo efeito que tem nas células, em que melhora a Voc. A razão não é inteiramente conhecida, sendo sugerido que esta camada oferece uma resistência adicional que reduz os efeitos da recombinação de correntes nas fronteiras de grão, diminuindo as perdas elétricas. O benefício também pode ser devido a esta camada cobrir zonas em que a camada absorvente não está bem depositada, prevenindo curto-circuitos entre o contato elétrico frontal e a camada absorvente. [35] O segundo material forma a chamada janela. Este permite a passagem de radiação visível e a passagem de corrente para os contatos elétricos. O material que apresenta as melhores características para esta camada é o óxido de índio-estanho (ITO).[4] Uma alternativa mais comum e barata é habitualmente utilizada é o óxido de zinco dopado com alumínio (AZO), em que o alumínio fornece a condutividade necessária. [33]

4 Técnicas utilizadas

4.1 Processos de crescimento

4.1.1 Pulverização catódica

A deposição por pulverização catódica (*sputtering*) é um tipo de técnica de deposição por vapor físico (PVD na sigla inglesa), na qual as partículas são vaporizadas de uma superfície, ou alvo, pelo processo físico de *sputtering*. Este é um processo de vaporização não-térmico, sendo os átomos da superfície do alvo ejetados por transferência de momento. O material a depositar é vaporizado de um alvo ao ser bombardeado com partículas, o que causa o *backscattering* dos átomos que constituem o alvo, devido a colisões, condensando de seguida num substrato, localizado a alguma distância do alvo. [36]

De uma forma simplista, o processo de pulverização catódica é baseado na conservação do momento linear nas colisões entre os iões acelerados de um plasma e os átomos do alvo, que são ejetados por transferência do momento. No entanto, existem mais fatores que interferem no processo, como a emissão de eletrões secundários do alvo e o ângulo de incidência dos iões.

Para dar início ao processo de pulverização catódica é necessário um ambiente cheio com um gás, um cátodo conectado ao material sólido que será o alvo e na posição oposta um ânodo conectado ao porta-amostras. Aplicando uma voltagem entre os dois elétrodos o gás é ionizado, sendo os iões resultantes atraídos para o alvo. Da colisão resulta material que é expelido no sentido contrário. Normalmente, o gás utilizado deve ser inerte, como o Árgon, para que não reaja com o material depositado. No entanto, caso esteja a ser depositado um óxido, pode ser utilizada uma mistura de um gás não reativo com oxigénio.

Pode ser dito que existem dois tipos principais de pulverização catódica, que diferenciam no tipo de fonte utilizada e à qual vão buscar o nome: DC e RF. A pulverização catódica DC é utilizada quando o material utilizado como alvo é condutor. Caso contrário o alvo adquiriria carga positiva à medida que os iões colidem e o processo pararia. A pulverização catódica RF é utilizada precisamente nos casos em que os alvos não são condutores. Neste caso utiliza-se uma voltagem de radiofrequência e um arranjo capacitivo, para que a polarização do alvo mude com o tempo, atraindo iões ou eletrões para a superfície. Dada a diferença inercial entre os iões e os eletrões, e sendo estes últimos

mais leves, a polarização média do alvo é negativa, garantindo que o processo não pára prematuramente.

Apesar de a técnica de pulverização catódica RF poder ser utilizada para depositar filmes em materiais condutores ou isolantes, as taxas de deposição são normalmente mais elevadas com a pulverização DC, o que a mantém como a escolha ideal para substratos condutores.

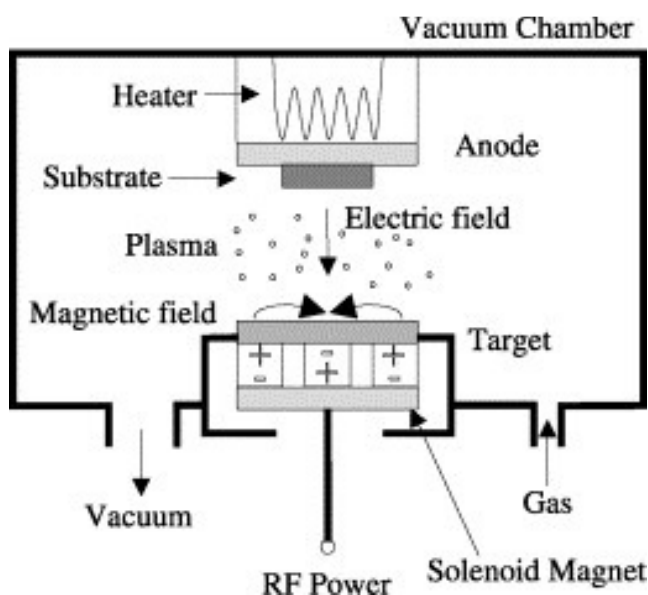


Figura 6: Diagrama de uma câmara do equipamento de *sputtering* RF. [37]

Há três parâmetros que principais que influenciam a taxa de deposição:

Voltagem – Esta variável influencia diretamente a energia da partícula. Quanto maior a voltagem, maior a energia com que os iões colidem com o alvo, o que resulta num maior número de átomos pulverizados por ião incidente;

Pressão – No caso da pressão, a relação com a taxa de deposição não é direta, mas também a influencia. Com pressões demasiado baixas não há partículas de gás suficientes para dar início à pluma de plasma. No espectro oposto, com pressões elevadas o percurso médio livre é muito pequeno, o que diminui a taxa de deposição;

Corrente Elétrica – Este parâmetro está relacionado com o número de partículas ionizadas, sendo que um aumento destas traduz-se em taxas de deposições mais elevadas. [35]

4.1.2 Deposição por evaporação

A deposição por evaporação a vácuo, também chamada deposição a vácuo, é um processo de deposição por vapor físico no qual o material de uma fonte de vaporização térmica alcança o substrato com poucas ou nenhuma colisão com as moléculas de gás no espaço entre a fonte e o substrato. O ambiente de vácuo também é vantajoso por reduzir a contaminação gasosa no sistema de deposição. Normalmente, a deposição a vácuo ocorre a pressões da entre os 10^{-5} e os 10^{-9} Torr, dependendo do nível de contaminação gasosa que o sistema pode tolerar. A velocidade de evaporação térmica, comparativamente com outras técnicas de vaporização, pode atingir valores elevados.

A composição do material vaporizado é proporcional às pressões de vapor relativas dos materiais da fonte. A evaporação térmica é normalmente realizada utilizando fontes aquecidas termicamente, como bobinas de fios de tungstênio, ou por feixes de elétrons de energias elevadas que aquecem a fonte de material diretamente. Normalmente, os suportes dos substratos situam-se a alguma distância da fonte de evaporação de forma a reduzir a transferência de calor por radiação para o substrato e evitar que este aqueça demasiado. [36]

4.1.3 Processo de selenização

Na selenização o filme de CZTSe é formado a partir das amostras contendo os precursores metálicos criados previamente por sputtering e co-evaporação. Neste trabalho as amostras foram colocadas num forno tubular. Este tipo de fornalha, de formato cilíndrico, envolve por completo a amostra, que fica centro da fornalha, dentro de uma caixa de grafite. Nesta é também colocado selênio, sendo todo o conjunto aquecido. Dentro do forno é mantida uma atmosfera de $N_2 + 5\% H_2$.

A temperatura da fornalha e do porta-amostras são monitorizadas separadamente.

4.2 Caracterização dos filmes

4.2.1 Difração de raios-X

A difração de raios-X é uma técnica versátil e não destrutiva que revela informação detalhada sobre estrutura cristalográfica de um material. Na base desta técnica está a

interação entre os raios-X e uma substância cristalina, dando origem a um padrão de difração. Assim, sabendo qual o padrão de difração de um material, é possível identificá-lo e obter informação sobre a sua estrutura. Quando uma amostra é composta por vários materiais, cada um produz o seu padrão de difração independentemente dos outros, permitindo identificar a sua presença.

Quando um feixe de raios-X incide sobre um cristal segundo um ângulo θ , ele é difratado pelos sucessivos planos cristalográficos. Os feixes difratados pelos diferentes planos interagem construtivamente apenas se a diferença de percurso entre eles for igual a um número inteiro de comprimentos de onda da radiação, como é determinado pela lei de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Onde d é a distância entre os planos, θ o ângulo de incidência da radiação, n é um número inteiro e λ o comprimento de onda desta. Assim, conhecendo o ângulo e o comprimento de onda, é possível calcular o espaçamento dos planos.

Sabendo que:

$$d_{hkl} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

E usando a relação tetragonal, em que $a=b \neq c$, é possível calcular o parâmetro de rede a diretamente para o plano (2 2 0). Seguidamente, usando o plano (1 1 2), é possível estimar o valor de c . É conveniente usar estes planos, não só porque simplificam os cálculos, mas também porque correspondem aos picos mais intensos de CZTSe, minimizando os erros destas estimativas.

Esta técnica apresenta as vantagens de não ser destrutiva para a amostra e de não ser necessária preparação prévia desta.

No caso de filmes finos, por estes terem um volume pequeno, a quantidade de material que contribui para o sinal é muito pouca.

4.2.2 Microscopia eletrônica

As medições SEM são uma ferramenta importante para a análise morfológica de filmes finos, possibilitando a visualização imediata de estruturas, numa aproximação direta e intuitiva à caracterização de um filme.

O princípio básico de funcionamento é semelhante a um microscópio óptico, com a diferença de serem utilizados elétrons em vez de luz, que possuem um comprimento de onda muito menor, o que se traduz numa resolução muito maior. A energia de um elétron situa-se habitualmente entre os 10-30 keV, resultando num comprimento de onda entre os 0,007-0,012 nm, muito menor que os 400-700 nm da luz.

Num microscópio eletrónico, os elétrons são emitidos por um filamento e acelerados até um ânodo. O feixe é focado utilizando lentes magnéticas ou eletrostáticas, varrendo depois a amostra a estudar.

Deste processo resultam elétrons secundários e/ou refletidos que são recolhidos por um detetor e utilizados para criar uma imagem. [33]

4.2.3 Espectroscopia de raios-X de dispersão de energia

A espectroscopia de raios-X de dispersão de energia (EDS/EDX) é um método utilizado para analisar a composição de uma amostra, baseando-se no princípio que quando os elétrons que atingem a amostra excitam os elétrons ligados, fazendo com que estes saiam das camadas atômicas, deixando lacunas. Estas são preenchidas por elétrons de camadas superiores, que no processo emitem fótons de raios-X com energias características do elemento e que podem ser detetados para determinar o conteúdo da amostra.

Estes fótons característicos são nomeados com uma letra Latina e outra Grega. A primeira diz respeito à camada de onde o elétron foi removido e a segunda indica de que camada proveio o que elétron que preencheu a lacuna (α para a camada imediatamente acima, β para a segunda acima, etc.). Assim, um fóton $K\beta$ é emitido quando um elétron da camada K é substituído por um da camada M.

Os elétrons interagem de várias maneiras ao embaterem num sólido: podem ser refletidos ou defletidos inelasticamente; podem interagir com o núcleo atômico, o que produz radiação contínua (*bremsstrahlung*); e podem ionizar os átomos, o que causa a radiação característica. O volume de interação do feixe de elétrons com o material tem a

forma de um bolbo, com uma profundidade de penetração de cerca de 1 micrómetro. Assim, os resultados das medições com EDS são dependentes da espessura do filme, especialmente se a composição deste variar com a profundidade.

A determinação da composição da amostra apresenta alguns problemas inerentes a esta técnica. O primeiro centra-se com a deteção da radiação característica emitida pelos elementos, uma vez que nem toda chega ao detetor. Esta radiação não é a única a ser detetada, estando também presente a radiação *bremsstrahlung*, resultante da desaceleração dos eletrões no material, que aumenta o ruído de fundo e que tem que ser retirada aritmeticamente pelo *software*. Além disso, quanto mais fundo os eletrões penetrarem na amostra, maior o número de fotões produzidos no interior desta e que não conseguem sair. Esta atenuação depende da energia dos fotões e varia de acordo com o elemento, sendo maior a profundidade de penetração quanto mais leve for o elemento. Feixes de eletrões com mais energia aumentam a excitação na amostra, mas também aumentam a profundidade de penetração, resultando em maior absorção de fotões.

A análise da composição da amostra é dificultada pela sobreposição das linhas de elementos diferentes devido a ruído no detetor e nos componentes eletrónicos, e também por que os canais que medem certas energias têm uma determinada espessura. Assim, são consideradas e comparadas várias linhas espectrais para cada elemento. Para ultrapassar os problemas de radiação de fundo e absorção são realizados cálculos complexos pelo *software*, ou são utilizadas como referência amostras cuja composição é conhecida. [33]

4.2.4 Espectroscopia Raman

Quando a radiação monocromática incide sobre uma amostra, a luz interage com esta de três formas possíveis. Pode ser refletida, absorvida ou dispersa. A técnica de espectroscopia Raman utiliza a dispersão da radiação incidente para analisar a composição molecular de uma amostra.

Ao incidir radiação numa molécula esta é excitada para um estado eletrónico virtual, emitindo um fotão quando regressa ao estado normal. Estes fotões emitidos constituem a radiação dispersa.

A luz que é dispersa de uma molécula possui mais que uma componente. A maior parte da radiação tem a mesma frequência que a radiação incidente (dispersão Rayleigh). Aproximadamente 1×10^{-7} é emitida com uma frequência diferente, sendo esta a dispersão

Raman, que se divide em Stokes e Anti-Stokes. É a partir desta mudança da frequência que se obtém a informação sobre a composição química da amostra e a sua estrutura.

O processo de Raman mais comum é a dispersão Stokes, na qual um fóton é emitido com uma energia menor, havendo portanto um desvio no comprimento de onda para a região vermelha do espectro.

À temperatura ambiente, a maior parte das moléculas estão no seu estado vibracional mais baixo, sendo por isso este o tipo de dispersão Raman mais habitual.

Uma pequena parte das moléculas podem estar num nível vibracional mais elevado, o que faz com que o fóton disperso possua uma energia maior, ou seja, um comprimento de onda menor, com um desvio para a região azul do espectro. É esta dispersão que compõe a radiação Raman Anti-Stokes.

Em sistemas moleculares, estas frequências estão associadas a transições de nível eletrónico, modos de vibração e rotações.

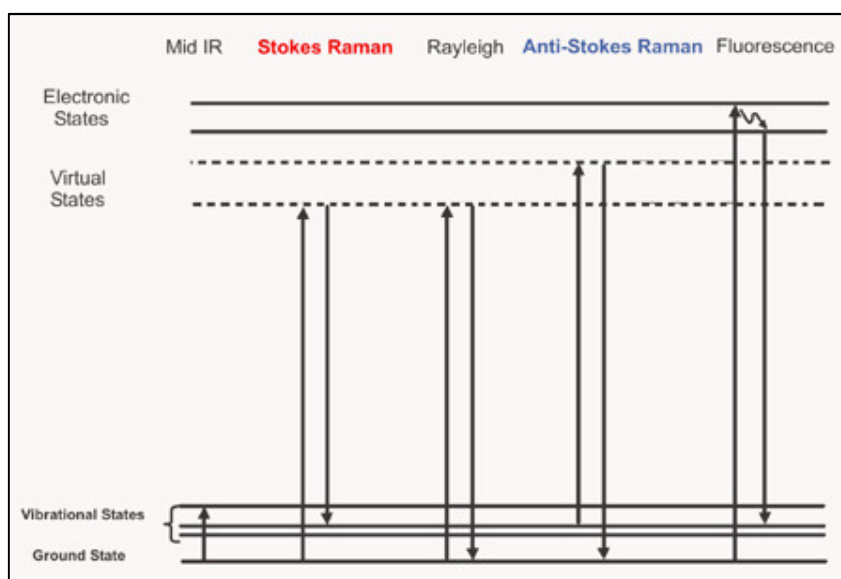


Figura 7: Diagrama de energia para dispersão Raman. [38]

A quantidade de energia (perdida ou ganha) pelos fótons dispersos é uma característica das ligações e modos de vibração presentes. Assim, cada molécula tem a sua “assinatura” distinta, detetável por espectroscopia Raman.[38]

5 Procedimento Experimental

De forma a estudar qual o processo de deposição com o qual seriam obtidos melhores resultados, foram depositados 4 conjuntos de 4 amostras, com pequenas variações em cada. A principal diferença entre cada conjunto reside na deposição ou não de uma camada de selênio junto com os precursores, assim como na sua posição relativamente aos outros precursores. Para cada conjunto foram depositadas 4 amostras, que foram selenizadas a temperaturas diferentes, de forma a estudar a influência da temperatura nas fases que seriam detetadas. A figura 7 resume a informação para cada amostra, identificada pela data em que foi feita.

Precursores de Mo/CZT	Precursores de Mo/Se/CZT	Precursores de Mo/CZT/Se	Precursores de Mo/Se/CZT/Se
Tmax = 519,8 °C	Tmax = 547,4 °C	Tmax = 522,9 °C	Tmax = 523,4 °C
Tmax = 473,6 °C	Tmax = 476,2 °C	Tmax = 472,9 °C	Tmax = 474,7 °C
Tmax = 406,7 °C	Tmax = 402,1 °C	Tmax = 401,4 °C	Tmax = 402,4 °C
Tmax = 371,9 °C	Tmax = 375,3 °C	Tmax = 372,6 °C	Tmax = 372,9 °C

Figura 8: Resumo dos filmes depositados, com a composição dos precursores e temperatura máxima da selenização.

Como foi referido, a deposição dos filmes foi realizada em duas fases diferentes. Na primeira, é utilizada uma câmara de vácuo para depositar os precursores metálicos, sendo o cobre e o estanho depositados por RF *magnetron sputtering* e o zinco depositado por evaporação, em camadas sucessivas. No total, em cada deposição eram depositadas 4 camadas de precursores segundo a ordem indicada na figura 9.

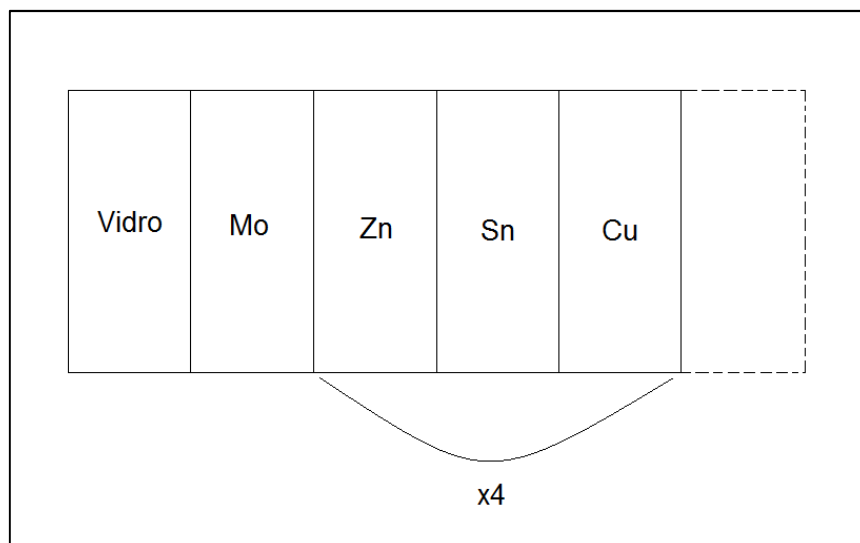


Figura 9: Esquema da ordem de deposição dos precursores.

Nos filmes em que foram depositadas camadas de selênio nos precursores, este foi depositado utilizando *sputtering*.

A câmara de deposição continha 3 magnetrões e uma fonte de zinco, alternando o substrato de posição, conforme a camada que era depositada.

Segundo trabalhos anteriores, o Zn foi depositado em primeiro lugar, minimizando possíveis perdas durante a fase de selenização, uma vez que este elemento é o mais volátil.

A pressão de base da câmara de vácuo era de $2,4 \times 10^{-5}$ mbar, sendo os precursores depositados a uma pressão de trabalho de 4×10^{-3} mbar, numa atmosfera de árgon + 10% H_2 . A fonte de Zinco durante a deposição foi mantida a uma temperatura de 380 °C.

Na segunda fase da deposição os filmes foram colocados num forno tubular para adicionar Se aos precursores e permitir que se formasse CZTSe. Como atmosfera do forno foi utilizada uma mistura de N_2 + 5% H_2 .

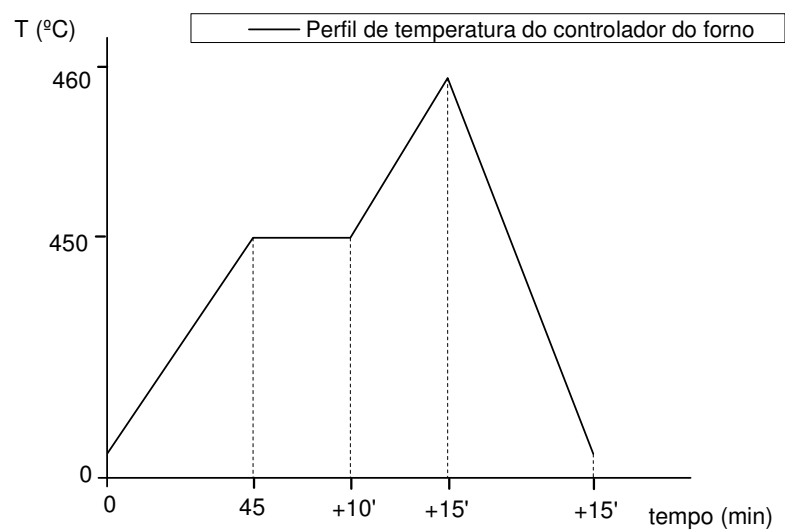


Figura 10: Perfil registado no controlo de temperatura do forno.

O forno foi inicialmente aquecido da temperatura ambiente até 450 $^{\circ}\text{C}$ durante 45 minutos, mantendo essa temperatura durante 10 minutos. De seguida foi novamente aquecido até 460 $^{\circ}\text{C}$, sendo depois deixado arrefecer naturalmente. De referir que a temperatura no interior da fornalha era cerca de 50 $^{\circ}\text{C}$ acima da registada no controlador do aquecimento.

6 Resultados e discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos pelas várias técnicas de caracterização utilizadas (difração de raios-X, espectroscopia Raman, microscópio eletrónico (SEM))

6.1 Análise morfológica e composição

Para analisar a morfologia e composição foi utilizada microscopia electrónica, no entanto, nem todos os resultados obtidos são aqui apresentados, dada a baixa qualidade da superfície dos outros filmes. Assim, foram analisados os resultados de 3 filmes com precursores de CZT-Se ($T = 372,6\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T = 472,9\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T = 522,9\text{ }^{\circ}\text{C}$) e de 3 filmes depositados com precursores de CZT ($T = 371,9\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T = 473,6\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T = 519,8\text{ }^{\circ}\text{C}$).

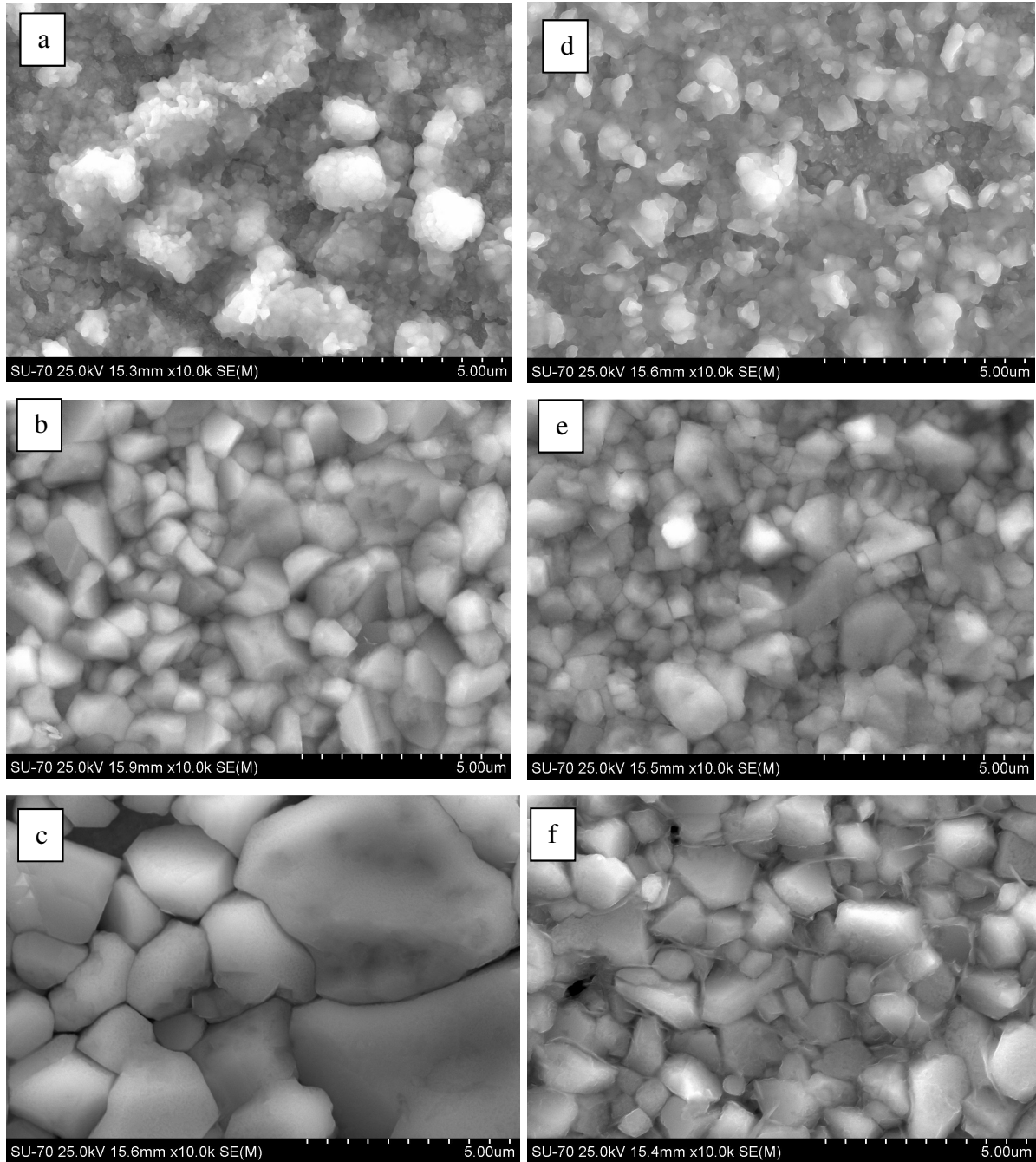


Figura 11: Resultados SEM, em escala de $5\mu\text{m}$, dos filmes depositados com precursores de CZT às temperaturas de (a) $T = 371,9^\circ\text{C}$; (b) $473,6^\circ\text{C}$ e (c) $519,8^\circ\text{C}$ e depositados com precursores de CZT/Se às temperaturas de (d) $T = 372,6^\circ\text{C}$; (e) $472,9^\circ\text{C}$ e (f) $522,9^\circ\text{C}$.

Estas primeiras imagens focam-se especificamente em zonas onde os filmes são mais uniformes, mas apresentam informação importante sobre o efeito da temperatura de selenização nos filmes finais. Assim, é notória uma maior cristalinidade dos filmes quanto maior a temperatura.

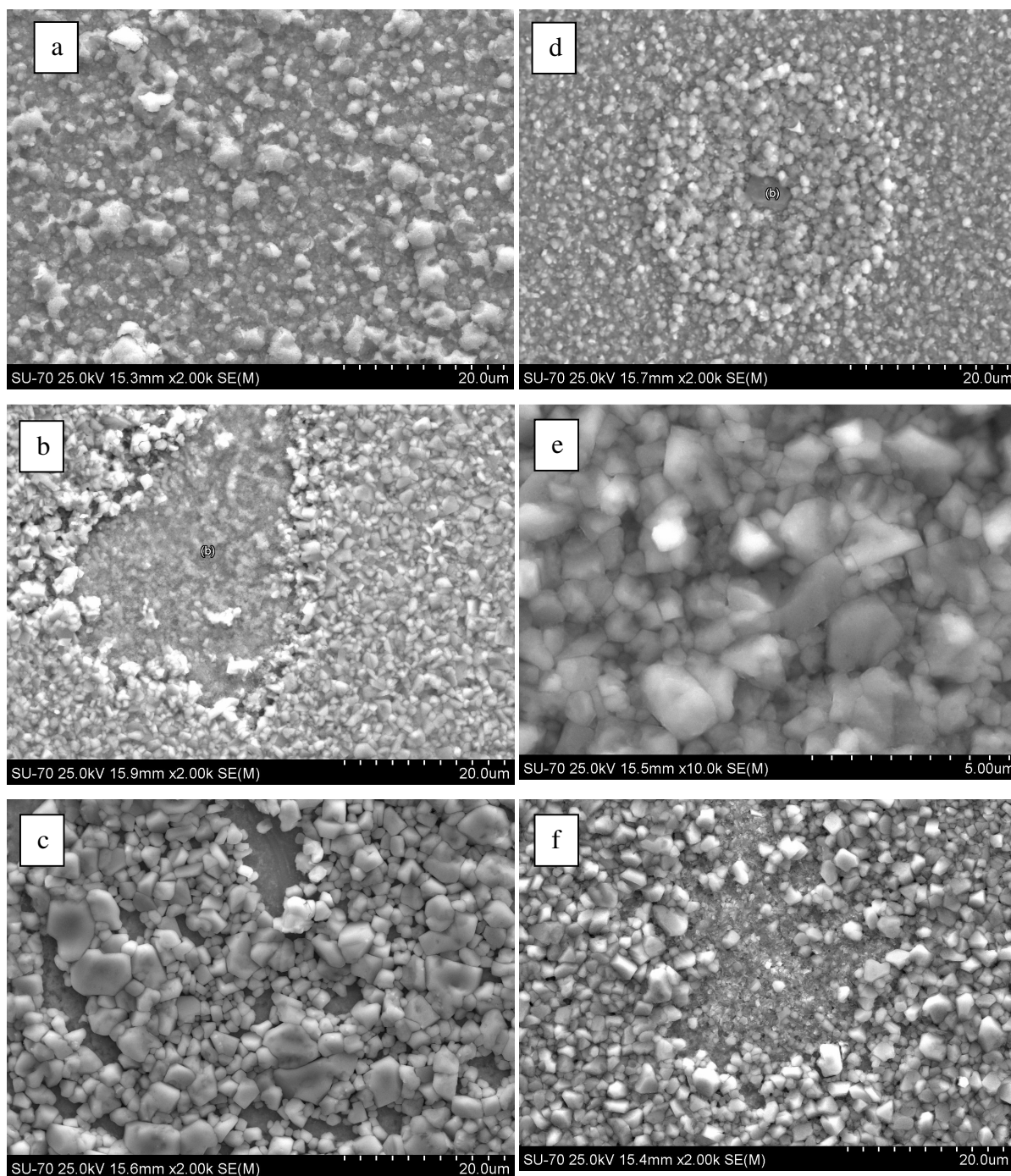


Figura 12: Resultados SEM, em escala de 20 μm , dos filmes depositados com precursores de CZT às temperaturas de (a) $T = 371,9\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $473,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (c) $519,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ e depositados com precursores de CZT/Se às temperaturas de (d) $T = 372,6\text{ }^{\circ}\text{C}$; (e) $472,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (f) $522,9\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Estas imagens mostram-nos uma perspetiva mais geral dos filmes (exceto para a amostra Se040612, para a qual apenas há imagens a uma escala de 5 μm). Uma vez mais nota-se a presença de cristais maiores e mais bem definidos à medida que a temperatura aumenta. Os buracos (regiões mais escuras) apresentam valores de molibdénio muito mais

elevados que o resto do filme, sendo visível a presença de mais e maiores buracos à medida que o tamanho dos cristais aumenta.

Para os filmes com o mesmo tipo de precursores, a única etapa diferente no processo de deposição é a selenização, tendo todos a mesma composição até esse momento. Assim, é possível estudar a influência do processo de selenização na composição dos filmes finais, através de EDS/EDX.

Como pode ser visto nas tabelas 1 e 2, nota-se um aumento do selênio presente nas amostras à medida que a temperatura de selenização aumenta. Acompanhando esta variação há também uma diminuição do zinco e estanho detectados. O zinco elementar e o seleneto de estanho têm pressões de vapor baixas, sendo de esperar percas a temperaturas elevadas.

Tabela 1: Composição elementar dos filmes depositados a partir de precursores de CZT-Se.

T (°C)	Cu (%)	Zn (%)	Sn (%)	Se (%)
372,6	12	6	8	26
472,9	11	5	7	28
522,9	10	5	7	28

Tabela 2: Composição elementar dos filmes a partir de precursores de CZT.

T (°C)	Cu (%)	Zn (%)	Sn (%)	Se (%)
371,9	13	7	8	28
473,6	11	6	8	29
519,8	13	6	7	30

6.2 Análise estrutural

A análise e identificação das fases cristalinas presentes dos filmes depositados foi efetuada com recurso a duas técnicas, a difração de raios-X e a espectroscopia Raman, sendo apresentados nesta secção segundo esta ordem.

6.2.1 Resultados obtidos por difração de raios-X

A figura seguinte diz respeito aos filmes depositados com precursores de Se-CZT.

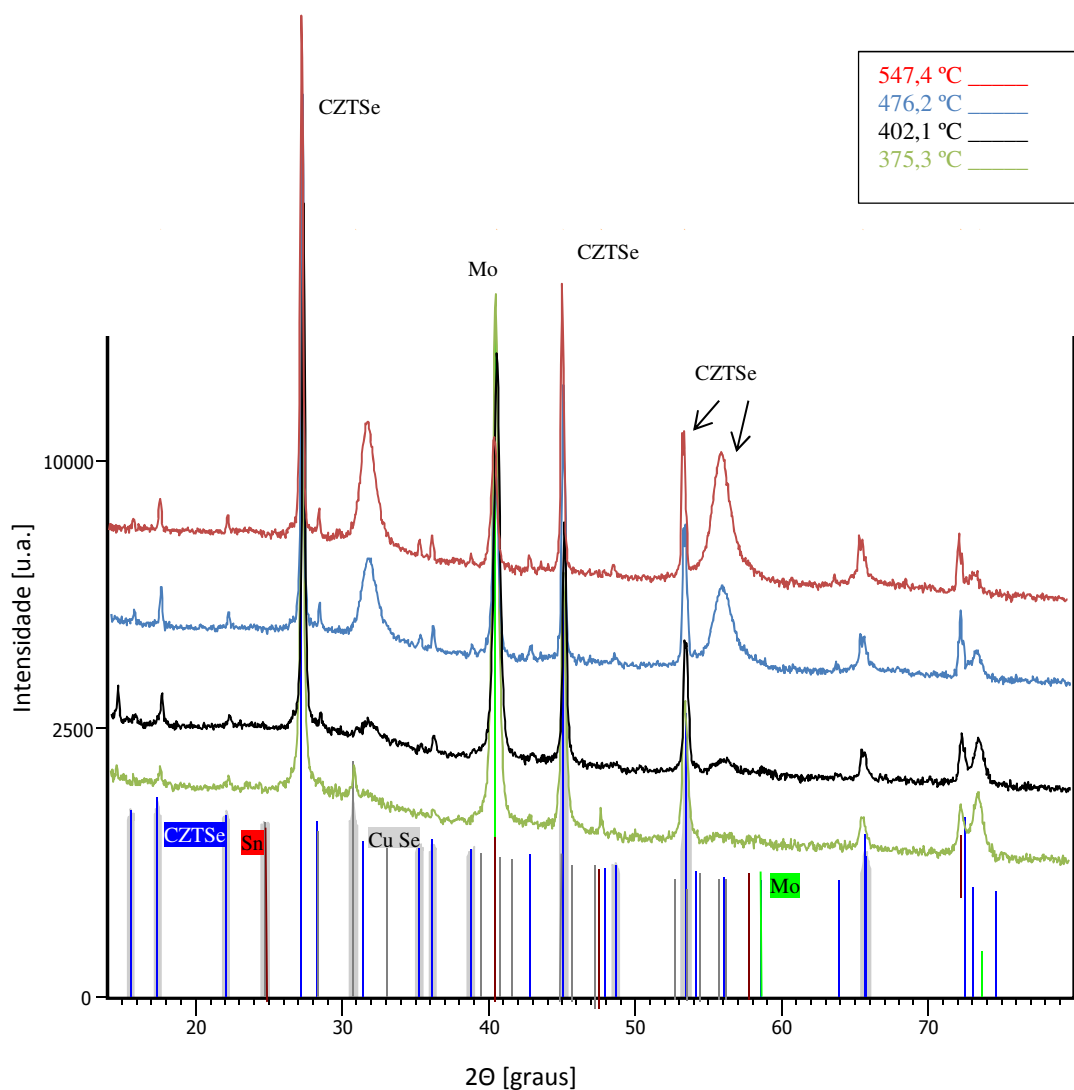


Figura 13: Difractogramas para os filmes com precursores de Se-CZT selenizados às temperaturas máximas de 375,3 °C; 402,1°C; 476,2 °C; 547,4 °C.

Podemos observar nesta figura que os todos 4 filmes depositados com precursores de Se-CZT apresentam os picos principais de CZTSe, aos 27°, 45° e 53°.

Tabela 3: Fases identificadas com DRX nos filmes com precursores de Se-CZT.

Se-CZT				
Temperatura Selenização (°C)	547,4	476,2	402,1	375,3
Fases	CZTSe	CZTSe	CZTSe	CZTSe
	Mo	Mo	Mo	Mo
				CuSe
				Sn

O filme selenizado com precursores de Se-CZT à temperatura mais baixa apresenta um pico definido de Sn, aos 47,7°, assim como um de seleneto de cobre (CuSe), aos 30,76°. Os restantes picos coincidem com os das fases principais do filme, sendo portanto difícil de determinar a sua presença. As restantes amostras não apresentam picos definidos de outros materiais.

Analisando os dois picos entre os 72° e os 74°, este último, referente ao molibdénio, decresce de intensidade à medida que a temperatura de selenização dos filmes aumenta, acontecendo o oposto ao outro pico, referente a CZTSe. O mesmo comportamento é apresentado pelos picos secundários do CZTSe, aos 17°, 31°, 56° e 66°.

A figura seguinte apresenta os resultados de DRX dos filmes com precursores de CZT.

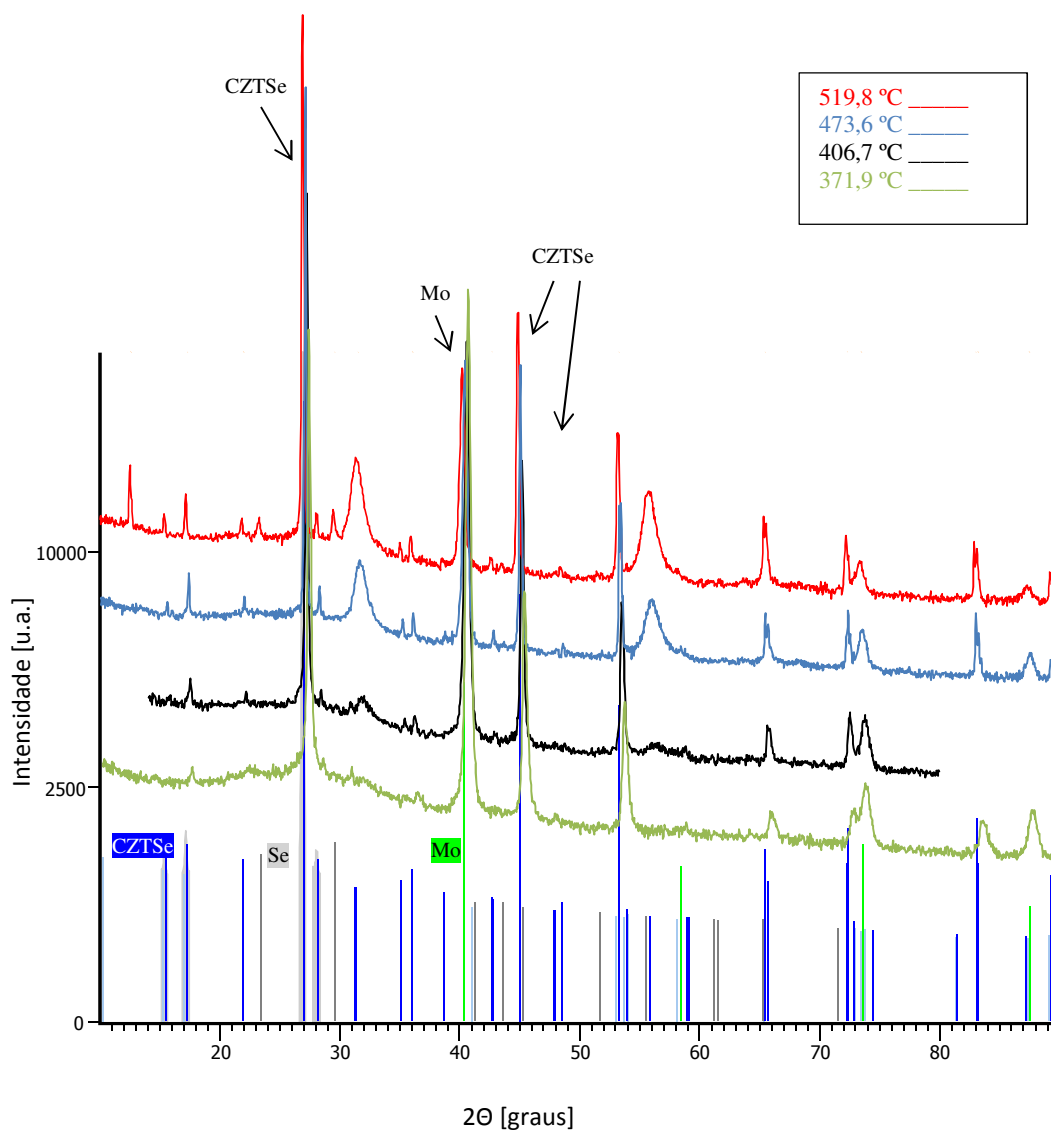


Figura 14: Difratogramas para os filmes com precursores de CZT selenizados às temperaturas máximas de 371,9 °; 406,7°C; 473,6 °C; 519,8 °C.

Para as amostras selenizadas com precursores de CZT são uma vez mais facilmente detetados os picos principais de CZTSe e de Mo.

Tabela 4: Fases identificadas com DRX nos filmes com precursores de CZT.

CZT				
Temperatura Selenização (°C)	371,9	406,7	473,6	519,8
Fases	CZTSe	CZTSe	CZTSe	CZTSe
	Mo	Mo	Mo	Mo
		Se		Se

Para a amostra com a temperatura de selenização mais elevada encontram-se picos de Se, mas com intensidades muito baixas, aos 23° e aos 29,44°, o que deixa antever que esteja presente em quantidades pequenas. O único pico com uma intensidade significativa coincide com uma fase de CZTSe, aos 44,82° pelo que não se pode estimar a contribuição da fase de Se. O difratograma da amostra selenizada a 473,6° C e o da amostra depositada a 371,9° C, apenas revelam a presença de CZTSe, apresentando os melhores resultados para estes precursores.

O comportamento dos picos secundários de Mo e CZTSe é igual ao verificado no caso anterior.

A figura seguinte apresenta os resultados dos filmes depositados com precursores de CZT-Se.

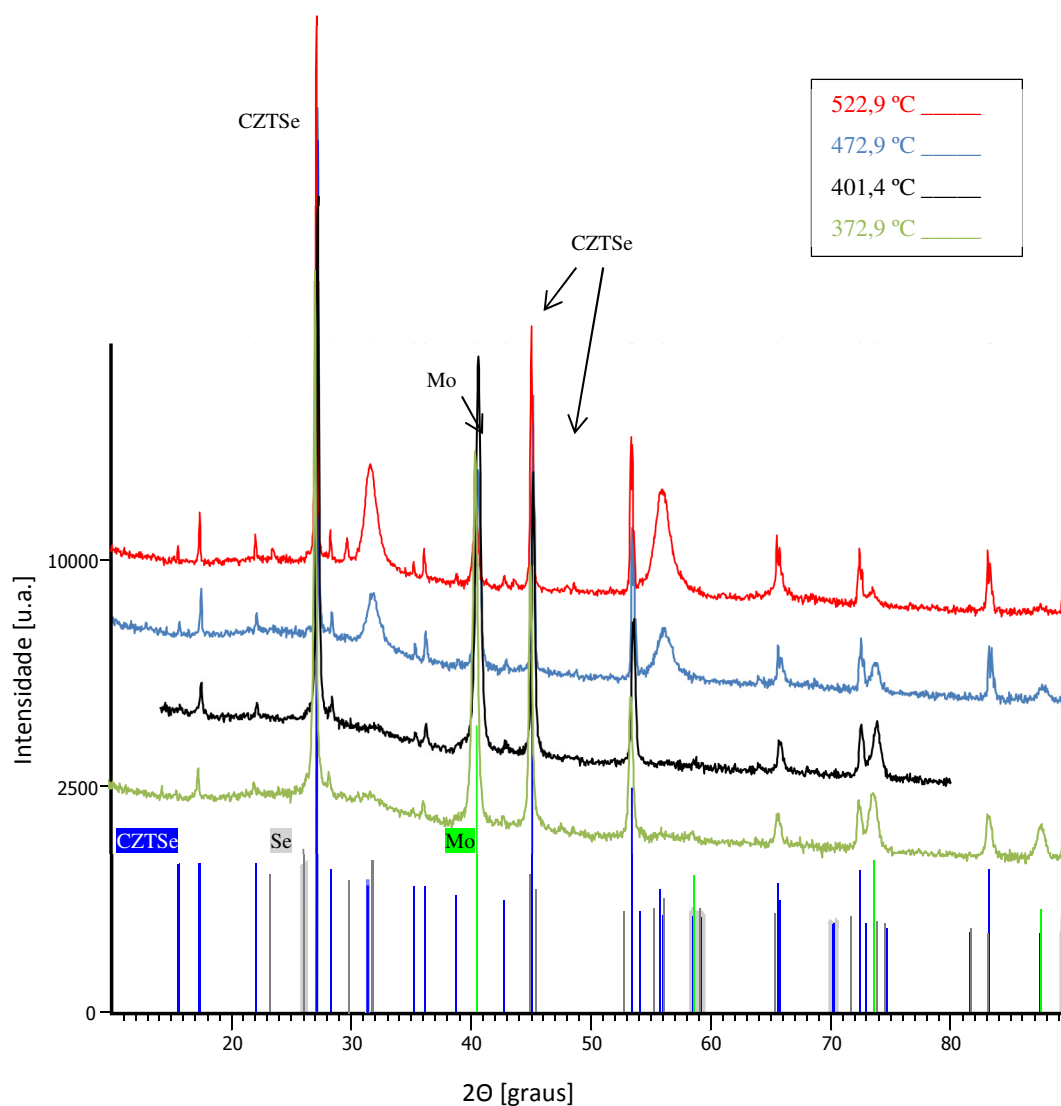


Figura 15: Difratomogramas para os filmes com precursores de CZT-Se selenizados às temperaturas máximas de 372,9 °C; 401,4°C; 472,9 °C; 522,9 °C.

Tabela 5: Fases identificadas com DRX nos filmes com precursores de CZT-Se.

CZT-Se				
Temperatura Selenização (°C)	522,9	472,9	401,4	372,9
Fases	CZTSe	CZTSe	CZTSe	CZTSe
	Mo	Mo	Mo	Mo
	Se	Se	Se	

A análise dos resultados dos filmes depositados com precursores de CZT-Se revela a presença de Se elementar em todos, exceto na amostra selenizada à menor temperatura. No entanto, a maior parte dos picos identificados como sendo unicamente devidos ao selênio, aos 23,5° e 29,6°, são de intensidade muito baixa.

A amostra selenizada a 401,4°C apresenta um pequeno pico possivelmente devido à presença de selênio, aos 32°, e outro de maior dimensão, próximo dos 80°.

Nestes filmes, além do comportamento dos picos secundários de Mo e CZTSe ser igual ao visto nos casos anteriores, é visível uma diminuição da largura a meia altura dos picos de CZTSe aos 31° e 56°, com o aumento da temperatura, indicativo de uma estrutura mais bem definida.

A figura seguinte apresenta os resultados DRX dos filmes depositados com precursores de Se-CZT-Se.

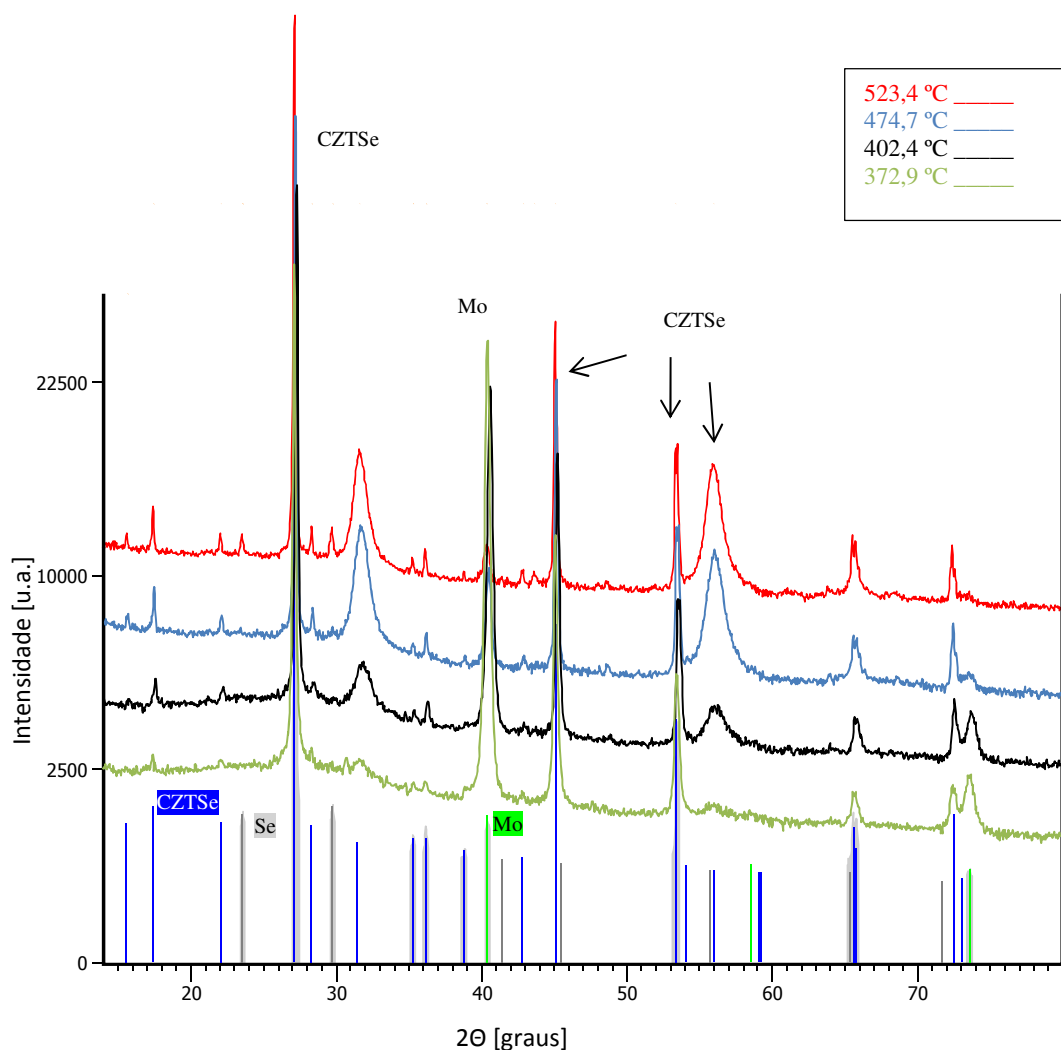


Figura 16: Difratoograma para os filmes com precursores de Se-CZT-Se selenizados às temperaturas máximas de 372,9 °C (Se 080612), 402,4 °C (Se 110612), 474,7 °C (Se120612), 523,4 °C (Se 130612).

Estes filmes apresentam a presença de pequenos picos de selênio elemental para a temperatura de deposição mais elevada.

Tabela 6: Fases identificadas com DRX nos filmes com precursores de Se-CZT-Se.

Se-CZT-Se				
Temperatura Selenização (°C)	372,9	402,4	474,7	523,4
Fases	CZTSe	CZTSe	CZTSe	CZTSe
	Mo	Mo	Mo	Mo
				Se

Os resultados mais constantes foram obtidos para os precursores de Se-CZT-Se, uma vez que apenas na deposição efetuada à temperatura mais elevada, a 523,4 °C, foi detetada a presença de outras fases para além de CZTSe. Esta amostra revela pequenos picos de selénio elementar.

Tal como no caso anterior, é visível o estreitamento dos picos secundários de CZTSe, além da sua maior expressão, com o aumento da temperatura.

A análise de difração de raios-X também permite caracterizar as estruturas presentes nos filmes, obtendo informação sobre os parâmetros de rede. Os valores obtidos para os parâmetros a e c situavam-se muito perto dos 5,68 Å e dos 11,3 Å \pm 0,01 Å. Foi também calculada a razão $c/2a$, de forma a melhor caracterizar a tetragonalidade das células. Como se pode ver na tabela 7, os valores obtidos são todos muito próximos de 1.

Tabela 7: Valores obtidos para a razão $c/2a$.

T (°)	CZT	CZT/Se	Se/CZT	Se/CZT/Se
370	0,998	0,998	0,999	0,999
400	0,995	0,997	0,996	0,993
470	1,001	0,998	1,170	0,998
520	1,013	1,169	0,993	0,996

6.2.2 Resultados obtidos a partir da espectroscopia Raman

Os resultados da espectroscopia Raman encontram-se agrupados para cada tipo de precursor, de forma a melhor poder observar a influência da temperatura de selenização no filme obtido. Para cada filme foram analisadas 4 zonas distintas, tendo sido seleccionada apenas uma, demonstrativa do filme em questão.

Tabela 8: Fases e respectivos picos Raman. [31]

Fase	Posição dos picos (cm ⁻¹)				
CZTSe	172-173	194-197	231-235		
ZnSe	206	250			
Cu _{2-x} Se	91	260-270			
Cu ₂ SnSe ₃	180	236			
MoSe ₂	245	282			
SnSe	33	71	105	130	151
SnSe ₂	185				

Na tabela 8 estão resumidas os compostos possíveis de encontrar nos filmes e a posição espectral dos respectivos picos.

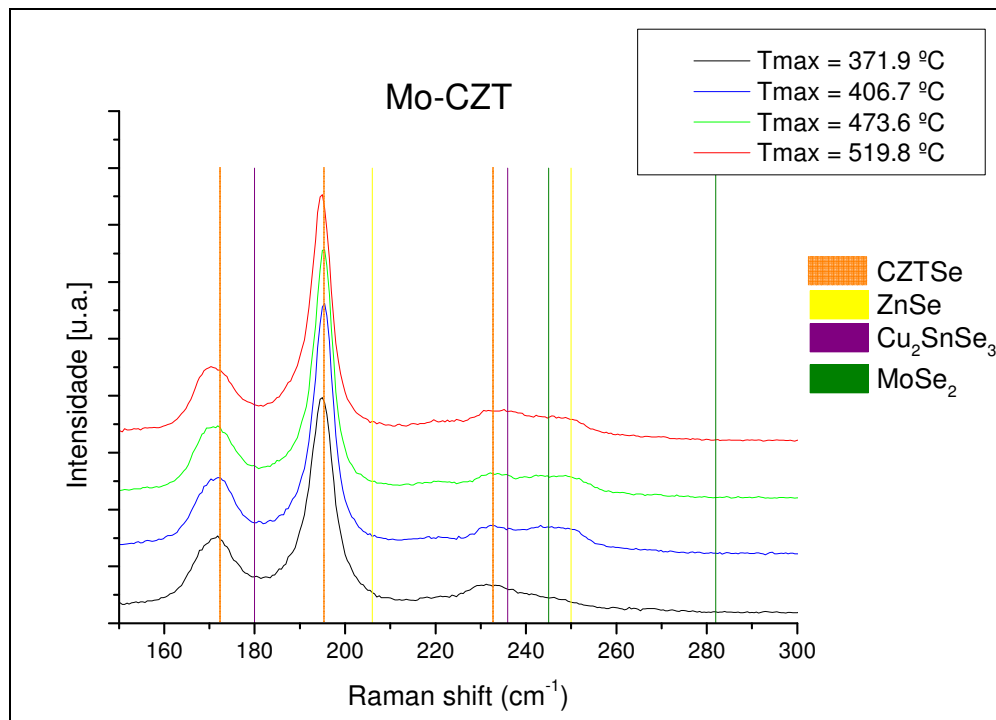


Figura 17: Resultados de espectroscopia Raman dos filmes depositados com precursores de CZT e fases detetadas. Os traços verticais, legendados à direita, correspondem às posições tabeladas das várias fases.

Os filmes depositados a partir dos precursores de CZT apresentam picos de Raman associados à presença de CZTSe, sendo de realçar o pico principal entre os 194 - 197 cm^{-1} . Nos filmes depositados a temperaturas acima dos 371,9 $^{\circ}\text{C}$ detetam-se picos que podem indicar a presença de ZnSe ou MoSe_2 , no entanto estes estão demasiado próximos e os picos não estão bem definidos. Também é de realçar um pequeno desvio do primeiro pico de CZTSe para os filmes selenizados a 519,8 $^{\circ}\text{C}$.

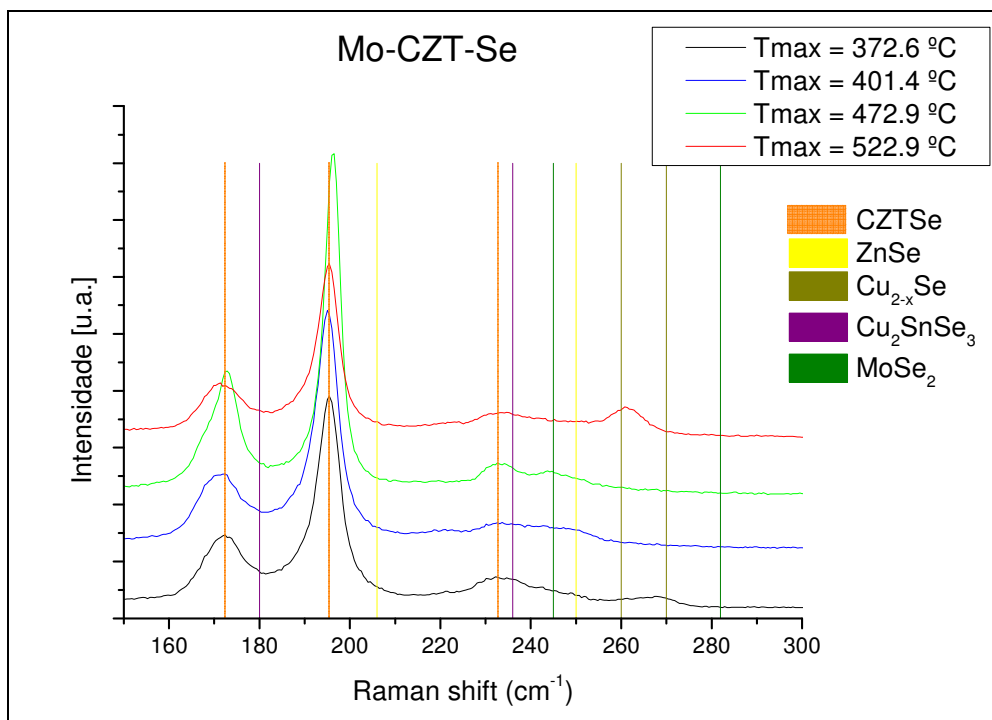


Figura 18: Resultados de espectroscopia Raman dos filmes depositados com precursores de CZT-Se e fases detetadas. Os traços verticais, legendados à direita, correspondem às posições tabeladas das várias fases.

Nos filmes que com precursores de CZT-Se é de realçar que para a temperatura mais baixa e para a mais alta distingue-se um pico aos 266 e aos 261 cm^{-1} , respetivamente, coincidentes com a fase de Cu_{2-x}Se . Uma vez mais há uma indicação de que pode existir seleneto de zinco ou de molibdénio, no entanto na região dos 230-250 cm^{-1} apenas os filmes depositados a 372,6 $^{\circ}\text{C}$ e a 472,9 $^{\circ}\text{C}$ apresentam picos mais definidos.

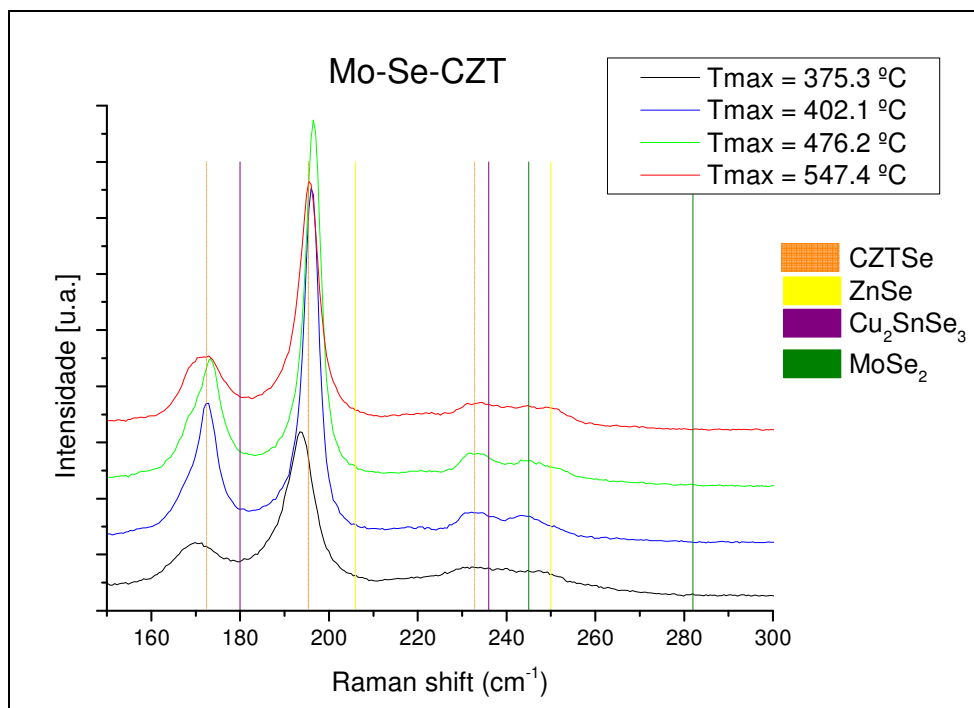


Figura 19: Resultados de espectroscopia Raman dos filmes depositados com precursores de Se-CZT e fases detetadas. Os traços verticais, legendados à direita, correspondem às posições tabeladas das várias fases.

Para os precursores de Se-CZT há um pequeno desvio dos picos da fase de CZTSe para a temperatura mais baixa, não se notando no entanto qualquer outra fase além das já referidas inicialmente. De referir que para as temperaturas de 402 °C e 476 °C o pico relativo a MoSe₂ distingue-se mais facilmente, podendo existir em maior quantidade que o ZnSe.

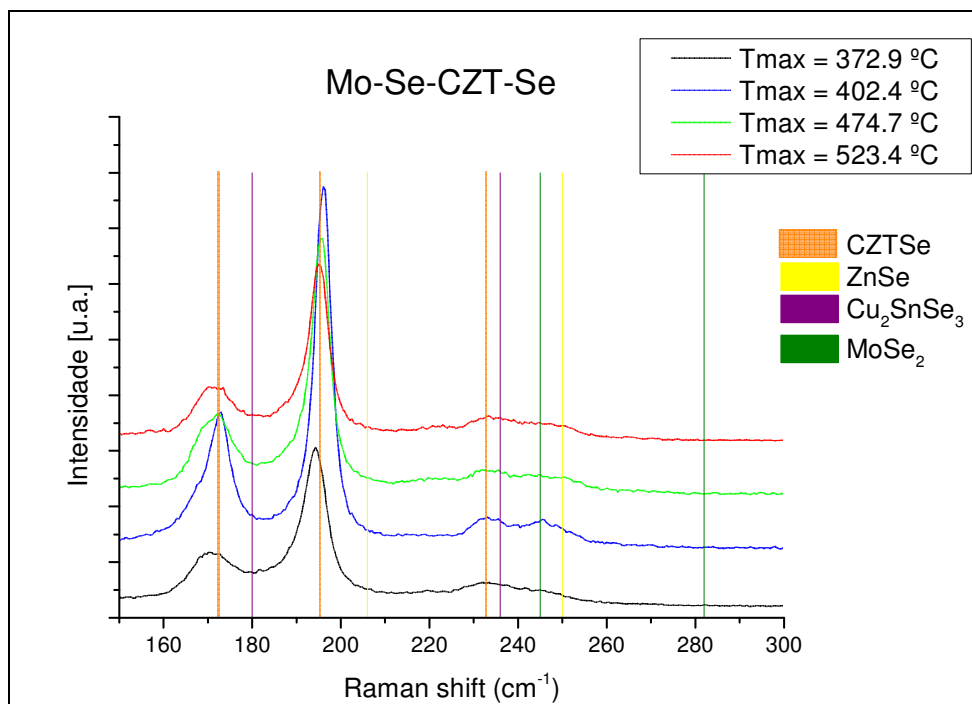


Figura 20: Resultados de espectroscopia Raman dos filmes depositados com precursores de Se-CZT-Se e fases detetadas. Os traços verticais, legendados à direita, correspondem às posições tabeladas das várias fases.

Com os precursores de Se-CZT-Se foram obtidos resultados semelhantes, incluindo o desvio dos picos à temperatura de 372,9 °C e uma contribuição mais significativa do modo vibracional de MoSe₂ a 402,4 °C.

Nos resultados da espectroscopia Raman podem ser claramente identificados os picos principais de CZTSe em todos os filmes nas regiões espectáveis. A presença de pelo menos um pico de Cu₂SnSe aos 236 cm⁻¹ não é de descartar, no entanto a proximidade com os picos de CZTSe entre os 231 e 235 cm⁻¹ não permite que se distinga claramente. A maior parte dos filmes apresentam possíveis contribuições de fases de ZnSe ou MoSe₂ entre os 245 e os 250 cm⁻¹, no entanto não é possível distinguir qual das fases estará presente uma vez que os picos são muito pequenos e sobrepõem-se, não se resolvendo claramente. Tal pode indicar que estes compostos estão presentes em quantidades muito pequenas.

Tabela 9: Outras fases detetadas nos filmes através de espectroscopia Raman

Temperatura (°C)	CZT	CZT/Se	Se/CZT	Se/CZT/Se
370	SnSe2 ZnSe Cu2Se		Cu2Se ZnSe	MoSe2 Cu2SnSe2
400	ZnSe MoSe Cu2SnSe2		SnSe2	
470		Cu2Se	ZnSe Cu2Se	
520		Cu2Se Cu2SnSe2 MoSe2		

Como foi referido anteriormente, estes resultados apenas dizem respeito a uma parte de cada filme, e foram apresentados os mais homogêneos. Na tabela 9 estão identificadas outras fases que foram identificadas nos filmes.

Analisando esta tabela é notória a ausência de outras fases em filmes depositados com precursores de Se/CZT/Se, para temperaturas acima dos 370 °C.

7 Conclusão e perspectivas de trabalho futuro

Os resultados obtidos permitiram confirmar a presença de CZTSe em todos os filmes depositados. A partir da análise por microscopia electrónica conclui-se que a selenização a temperaturas mais elevadas, entre 520 e 550 °C permite obter filmes com cristais de CZTSe maiores e mais bem definidos. No entanto, o aumento da temperatura provoca uma diminuição da quantidade de zinco e estanho nos filmes.

A análise estrutural revelou a presença de várias fases além da desejada, ainda que em quantidades muito baixas, sendo que os os precursores que continham camadas de selénio depositadas por cima e por baixo das camadas de CZT apresentavam menos fases secundárias, tanto nos resultados da espectroscopia Raman, como por difracção de raios-X. Os resultados desta última técnica evidenciaram uma maior expressão da fase de CZTSe com o aumento da temperatura de selenização, ao mesmo tempo que a presença do substrato se tornava menos evidente, sendo estes filmes de maior qualidade.

A nível da célula unitária, esta apresentava valores muito próximos em todas as amostras.

Um trabalho mais aprofundado incluiria medições do hiato de energia do material, que são difíceis de obter em filmes depositados em substratos de molibdénio. O estudo de uma célula solar construída com estes materiais permitiria aprofundar conhecimentos sobre o possível rendimento de um filme depositado com estas características.

8 Bibliografia

- [1] G. R. Timilsina, L. Kurdgelashvili, and P. A. Narbel, "Solar energy: Markets, economics and policies," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 1, pp. 449–465, 2012.
- [2] M. Oliver and T. Jackson, "The market for solar photovoltaics," *Energy Policy*, vol. 27, no. 7, pp. 371–385, 1999.
- [3] T. M. Razykov, C. S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H. S. Ullal, and H. M. Upadhyaya, "Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects," *Sol. Energy*, vol. 85, no. 8, pp. 1580–1608, 2011.
- [4] D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov, K. Wang, and S. Guha, "The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 6, pp. 1421–1436, 2011.
- [5] T. K. Todorov, K. B. Reuter, D. B. Mitzi, L. Absorber, and B. T. K. Todorov, "High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 20, pp. E156–E159, 2010.
- [6] B. R. Pamplin and R. S. Feigelson, "Spray Pyrolysis of Complex Sphalerite Materials," *Mat. Res. Bull.*, vol. 14, pp. 1–4, 1979.
- [7] T. A. M. Friedlmeier, H. Dittrich, and H. Schock, "Growth and Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Thin Films for Photovoltaics," in *11th Conference on Ternary and Multinary Compounds*, 1997.
- [8] H. Matsushita, T. Maeda, A. Katsui, and T. Takizawa, "Thermal analysis and synthesis from melts of Cu-base quaternary compounds Cu-III-IV-VI_4 , and $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$," *J. Cryst. Growth*, vol. 208, pp. 416–422, 2000.
- [9] I. D. Olekseyuk, L. D. Gulay, I. V. Dydchak, L. V. Piskach, O. V. Parasyuk, and O. V. Marchuk, "Single crystal preparation and crystal structure of the $\text{Cu}_2\text{Zn/Cd,Hg/SnSe}_4$ compounds," *J. Alloys Compd.*, vol. 340, pp. 141–145, 2002.
- [10] I. V. Dudchak and L. V. Piskach, "Phase equilibria in the Cu_2SnSe_3 - SnSe_2 - ZnSe system," *J. Alloys Compd.*, no. 351, pp. 145–150, 2003.
- [11] H. Matsushita and A. Katsui, "Materials design for Cu-based quaternary compounds derived from chalcopyrite-rule," *J. Phys. Chem. Solids*, no. 66, pp. 1933–1936, 2005.
- [12] J. M. Raulot, C. Domain, and J. F. Guillemoles, "Ab initio investigations of potential indium and gallium free chalcopyrite compounds for photovoltaic application," *J. Phys. Chem. Solids*, no. 66, pp. 2019–2033, 2005.

- [13] M. Altosaar, J. Raudoja, K. Timmo, M. Danilson, M. Grossberg, M. Krunks, T. Varema, and E. Mellikov, "Cu₂ZnSnSe₄ Monograin Powders For Solar Cell Application, Photovoltaic Energy Conversion," in *Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference*, 2006, pp. 468–470.
- [14] G. Suresh Babu, Y. B. Kishore Kumar, P. Uday Bhaskar, and V. Sundara Raja, "Effect of post-deposition annealing on the growth of Cu₂ZnSnSe₄ thin films for a solar cell absorber layer," *Semicond. Sci. Technol.*, no. 23, p. 12, 2008.
- [15] G. Suresh Babu, Y. B. Kishore Kumar, P. Uday Bhaskar, and V. Sundara Raja, "Growth and characterization of co-evaporated Cu₂ZnSnSe₄ thin films for photovoltaic applications," *J. Phys. D Appl Phys.*, no. 41, p. 7, 2008.
- [16] M. Altosaar, J. Raudoja, K. Timmo, M. Danilson, M. Grossberg, J. Krustok, and E. Mellikov, "Cu₂Zn_{1-x}Cd_xSn(Se_{1-y}S_y)₄ solid solutions as absorber materials for solar cells," *Phys. Stat. Sol.*, vol. 205, no. 1, pp. 167–170, 2008.
- [17] M. Grossberg, J. Krustok, K. Timmo, and M. Altosaar, "Radiative recombination in Cu₂ZnSnSe₄ monograins studied by photoluminescence spectroscopy," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 2489–2492, 2009.
- [18] O. Volobujeva, E. Mellikov, J. Raudoja, S. Bereznev, and M. Pilvet, "Cu-In and Cu-Zn-Sn Films as Precursors for Production of CuInSe₂ and Cu₂ZnSnSe₄ Thin Films," in *Mater. Res Soc. Symp. Proc.*, 2009.
- [19] G. Zoppi, I. Forbes, R. W. Miles, P. J. Dale, J. J. Scragg, and L. M. Peter, "Cu₂ZnSnSe₄ Thin Film Solar Cells Produced by Selenisation of Magnetron Sputtered Precursors," *Prog. Photovolt Res Appl.*, vol. 17, pp. 315–319, 2009.
- [20] N. Satoshi, M. Tsuyoshi, and T. Wada, "Electronic structure of stannite-type Cu₂ZnSnSe₄ by first principles calculations," *Phys. Statatus Solidi C*, pp. 1–5, 2009.
- [21] C. J. Hibberd, E. Chassaing, W. Liu, D. B. Mitzi, D. Lincot, and A. N. Tiwari, "Non-Vacuum Methods for Formation of Cu(In,Ga)(Se,S)₂ Thin Film Photovoltaic Absorbers," *Prog. Photovolt Res Appl.*, 2010.
- [22] X. Y. Shi, F. Q. Huang, M. L. Liu, and L. D. Chen, "Thermoelectric properties of tetrahedrally bonded wide-gap stannite compounds Cu₂ZnSn_{1-x}In_xSe₄," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, 2009.
- [23] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei, "Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI₂ compounds," *Phys. Rev. B*, vol. 79, 2009.
- [24] A. Walsh, S.-H. Wei, S. Chen, and X. G. Gong, "Design Of Quaternary Chalcogenide Photovoltaic Absorbers Through Cation Mutation," *Photovolt. Spec. Conferece*, pp. 001875–001878, 2009.
- [25] A. Shavel, J. Arbiol, and A. Cabot, "Synthesis of Quaternary Chalcogenide Nanocrystals: Stannite Cu₂Zn_xSn_ySe_{1+x+2y}," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, pp. 4514–4515, 2010.

- [26] J. Krustok, R. Josepson, T. Raadik, and M. Danilson, "Potential fluctuations in Cu₂ZnSnSe₄ solar cells studied by temperature dependence of quantum efficiency curves," *Phys. B*, vol. 405, pp. 3186–3189, 2010.
- [27] J. Krustok, R. Josepson, M. Danilson, and D. Meissner, "Temperature dependence of Cu₂ZnSn(Se,S)₄ monograin solar cells, Solar Energy 84 (2010) 379–383," *Sol. Energy*, vol. 84, pp. 379–383, 2010.
- [28] G. Suresh Babu, Y. B. Kishore Kumar, P. Uday Bhaskar, and V. Sundara Raja, "Effect of Cu/(Zn+Sn) ratio on the properties of co-evaporated Cu₂ZnSnSe₄ thin films," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, pp. 221–226, 2010.
- [29] C. Persson, "Electronic and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, 2010.
- [30] S. Ahn, S. Jung, J. Gwak, A. Cho, K. Shin, K. Yoon, D. Park, H. Cheong, and J. H. Yun, "Determination of band gap energy (E_g) of Cu₂ZnSnSe₄ thin films: On the discrepancies of reported band gap values," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, 2010.
- [31] P. M. P. Salomé, "Filmes Calcogenetos para células solares: Crescimento e Propriedades," P. Salomé, 2011.
- [32] S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, T. K. Todorov, and D. B. Mitzi, "Low band gap liquid-processed CZTSe solar cell with 10.1% efficiency," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 5, pp. 7060–7065, 2012.
- [33] H. Flammersberger, "Experimental study of Cu₂ZnSnS₄ thin films for solar cells," University of Uppsala, 2010.
- [34] "<http://www.spacealliance.ro/articles/view.aspx?id=201003230327>." .
- [35] J. C. B. Malaquias, *Cu₂ZnSnS₄ thin films for PV comparison of two growth methods comparação de métodos de crescimento*. Aveiro: J. Malaquias, 2010, p. 49.
- [36] D. M. Mattox, "No Title," in in *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing (Second Edition)*, Boston: William Andrew Publishing, 2010.
- [37] K. Tsuchiya, T. Kitagawa, and E. Nakamachi, "Development of RF magnetron sputtering method to fabricate PZT thin film actuator," *Precis. Eng.*, vol. 27, no. 3, pp. 258–264, 2003.
- [38] "<http://www.horiba.com/scientific/products/raman-spectroscopy/tutorial-faqs>." .